Zur Kenntnis der Phosphorverbindungen von Nickel und Cobalt

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Hans-Leo Haken
aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1931.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1931

32/68

Dekan: Professor Dr. Bernhard Gudden.
Referent: Privatdozent Dr. R. Scholder.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 6
I. Einwirkung von Hypophosphit auf Cobaltsalze 7
A. Reaktionsbedingungen 7
B. Darstellung und Zusammensetzung des Reaktionsrohproduktes 11
Angaben über die Darstellung des Reaktionsrohproduktes . . 12
Ausbeute und Zusammensetzung der Rohprodukte 14
Analysenmethode 15
Analysenergebnisse 17
C. Einwirkung von Säuren auf das Reaktionsrohprodukt 18
a) Einwirkung von wäßriger Salzsäure 18
b) Einwirkung von alkoholischer Salzsäure 20
c) Einwirkung von wäßriger Essigsäure 24
d) Einwirkung von alkoholischer Essigsäure 26
Analysenergebnisse zu den Auskochversuchen 27
II. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf reduziertes Nickel 29
III. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalzlösungen 33
a) Versuche in absolut alkoholischer und Pyridinlösung . . . 34
b) Versuche in Benzollösung 40
c) Versuche in wäßriger ammoniakalischer Lösung 42
d) Übersicht über die Versuchsergebnisse mit Phosphorwasserstoff 43
Phosphorwasserstoff und Phosphorpentoxyd 52
Anhang:
Reaktion von Cobalt- und Nickelsalzen mit Natriumhyposulfit . . 53
Zusammenfassung der Versuchsergebnisse 57
I. Einwirkung von Kaliumhypophosphit auf Cobaltsalze 57
II. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf elementares Nickel . . . 59
III. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalze 59

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortführung der Untersuchungen von R. Scholder und H. Heckel über die Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Cobaltsalze dar. H. Heckel bearbeitete die Reaktion von Hypophosphit mit Nickelsalzen und fand dabei, daß man auf diesem Wege definierte, intermetallische Nickel-Phosphor-Verbindungen gewinnen kann. Die Untersuchung der entsprechenden Reaktion mit Cobalt wurde von H. Heckel wegen der dabei auftretenden, erheblichen Schwierigkeiten zurückgestellt. Bei dem engen Zusammenhang zwischen diesen beiden Untersuchungen erübrigt es sich hier die ausführliche Einführung in dieses Arbeitsgebiet, wie sie von H. Heckel gegeben wurde, zu wiederholen.

Anschließend wurde dann in dieser Arbeit der Versuch unternommen festzustellen, ob je nach der Darstellungsweise einerseits ein Nickelphosphid, andrerseits eine intermetallische Nickel-Phosphorverbindung erhalten werden kann. Ein echtes Phosphid war als Reaktionsprodukt zwischen Nickelsalz und Phosphorwasserstoff zu erwarten, zumal bisher von keinem auf diesem Weg dargestellten Metallphosphid festgestellt wurde, daß es bei der Wiederauflösung in Säure keinen Phosphorwasserstoff gibt, wie es H. Heckel für das mit Hypophosphit dargestellte intermetallische Ni_2P zeigen konnte.

Es wurden daher nach Klärung der Reaktion zwischen Hypophosphit und Cobaltsalzen Nickelphosphorverbindungen auf thermischem Wege und unter Anwendung von Phosphorwasserstoff dargestellt um zu einem Vergleich sowohl ihrer Zusammensetzung wie ihres chemischen Verhaltens gegenüber Säuren zu gelangen.

I. Einwirkung von Hypophosphit auf Cobalt-Salze.

A. Reaktionsbedingungen.

Die Untersuchungen von R. Scholder und H. Heckel (Ztschr. f. Anorg. Chem. 1931. 198, 329) über die Reaktion zwischen Hypophosphit und Nickelsalzen in wäßriger Lösung hatten ergeben, daß die Reaktion, sofern nur für eine hinreichende Konzentration an Kalium-Hypophosphit Sorge getragen wird, verhältnismäßig leicht und mit ziemlich guter Ausbeute an Nickelphosphid verläuft. Demgegenüber ergaben schon die ersten Versuche, daß Cobaltsalze wesentlich schwieriger zur Reaktion gebracht werden können. Aus der nachfolgenden Tabelle I ist zu ersehen, daß selbst bei maximaler Hypophosphitkonzentration Cobaltsalze nur wenig mit Hypophosphit in neutraler Lösung reagieren. Dabei handelt es sich offenbar, soweit Reaktion eintritt, um eine Wandreaktion. Bei den im folgenden aufgeführten Versuchen wurden die angegebenen Mengen stets in insgesamt 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

Tabelle I

	g Cobalt-Acetat	g KH_2PO_2	Verhältnis Co: KH_2PO_2	
1)	2,5	1,04	1 : 1	Keine Veränderung
2)	2,5	10,4	1 : 10	Ausscheidung von bas. Co-Salz, keine Reaktion mit KH_2PO_2.
3)	1,25	10,4	1 : 20	Wie (2)
4)	1,25	15,6	1 : 30	Wie bei (2); Sdp. 104°.
5)	1,25	20,8	1 : 40	Keine Reaktion; Sdp. 105°.
6)	1,25	52	1 : 100	Blaue Lösg., Gasentwicklung, unvollst. Reakt. Sdp. 113°.
7)	1,25	62	1 : 120	Sdp. 115°, bei 100° Gasentwicklung, blaue Lösg., unvollsänd. Reakt., Spiegelbildung.
8)	1,25	93	1 : 180	Starke Spiegelbildung.
9)	5	52	1 : 25	Sehr unvollst. Reaktion.

Die Tabelle zeigt, daß nur bei sehr hoher Hypophosphitkonzentration Reaktion eintritt. Die Reaktion ist jedoch sehr unvollständig und es gelingt auch nicht durch weitere erhebliche Steigerung der Hypophosphitkonzentration die Reaktion auch nur einigermaßen quantitativ zu gestalten. Wie aus Versuch 9 hervorgeht ist das Verhältnis Cobalt: Hypophosphit in der Lösung für den Eintritt der Reaktion nicht wesentlich.

Um größere Mengen des in neutraler Lösung entstehenden Reaktionsproduktes zu gewinnen, wurden 10 g Cobaltacetat und 40 g KH_2PO_2 in 40 ccm Wasser gelöst in eine Lösung von 200 g Hypophosphit in 100 ccm Wasser eingegossen. Die Lösung reagierte, nachdem sie zum Sieden erhitzt war. Der schwarze Niederschlag war pyrophor und enthielt nicht unbeträchtliche Mengen Phosphor. Die Ausbeute war aber so gering, daß es aussichtslos erschien durch die Reaktion in neutraler Lösung so große Mengen des Produkts herzustellen, wie sie für eine weitere Untersuchung des Reaktionsproduktes benötigt wurden.

Es ergab sich, daß die Reaktion in alkalischer Lösung sehr viel leichter eintritt. Gibt man beispielsweise zu einer Lösung von 50 g Cobalt-Acetat und 52 g Hypophosphit in 55 ccm Wasser bei 45° 20 ccm 50% ige Kalilauge zu, so erfolgt zunächst Ausfällung des Hydroxydes. Aber schon beim Erwärmen auf 50° tritt Reaktion ein, wobei die Temperatur auf 90° steigt. Bei der Reaktion wird die Lösung sauer, da dabei Essigsäure frei wird und phosphorige Säure sich bildet. Infolge der Wasserstoffentwicklung tritt starkes Schäumen auf. Ein aus einem größeren Versuch in alkalischer Lösung (100 g Cobalt-Acetat, 1040 g Hypophosphit, 1100 ccm Wasser, 400 ccm 50% ige Kalilauge) gewonnenes Präparat war in feuchtem Zustand stark magnetisch. Nach dem Trocknen bei 105° war der Magnetismus nur noch sehr schwach. Offenbar hatte das Präparat Oxydation erlitten.

Verwendet man bei der Reaktion in neutraler Lösung statt Cobalt-Acetat Cobalt-Chlorid oder -Nitrat in entsprechenden Mengen, so tritt bei einer Konzentration an Hypophosphit, bei der Cobalt-Acetat reagiert, noch keine Reaktion ein. Es wird

lediglich Wasserstoffentwicklung beobachtet. Diese Wasserstoffentwicklung ist vermutlich durch ganz geringe Mengen des Reaktionsproduktes bedingt, die für die katalytische Zersetzung des Hypophosphits ausreichen. Daß keine größeren Mengen des Reaktionsproduktes auftreten, dürfte durch die lösende Wirkung der bei der Reaktion auftretenden Salzsäure bzw. Salpetersäure bedingt sein. Immerhin färbt sich bei maximalen Konzentrationen die Lösung auch bei Verwendung von Cobalt-Chlorid oder -Nitrat dunkel; die Ausbeute bleibt aber außerordentlich gering. In alkalischer Lösung, bei der es sich um eine Reaktion mit dem Hydroxyd handelt, ist das Anion des Cobaltsalzes ohne Bedeutung. Nimmt man Nitrat, so wird in heftiger Reaktion der NO_3-Rest durch den naszierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert.

Frisch gefälltes Cobalt-Hydroxyd, das unmittelbar nach der Filtration weiterverarbeitet wurde, reagierte bei etwa 90° mit einer kalt gesättigten Hypophosphitlösung nach Zugabe von 300 ccm 50%iger Kalilauge sehr lebhaft. Dabei färbte sich die Flüssigkeit tiefblau. Die schwarze Fällung aus alkalischer Lösung wurde mit Salzsäure ausgekocht. (Vgl. darüber S. 18 f.). Dabei wurde die Entwicklung von Phosphorwasserstoff durch Geruch festgestellt.

Allgemein ergab sich, daß in einer Lösung, die neben Cobalt-Salz reichlich Hypophosphit enthielt, in der Hitze stets sofort und sehr lebhaft eine Reaktion eintrat, wenn konzentrierte Lauge zugegeben wurde, auch bei solchen Lösungen, die ohne Alkali überhaupt keine Reaktion zeigten.

Sehr störend wirkt bei der alkalischen Reaktion das zunächst entstehende Cobalt-Hydroxyd, da dieses nur unvollständig durchreagiert. Es wurden daher Versuche mit Cobaltkomplexen angestellt, die in wäßriger Lösung gegen Alkali beständig sind. Und zwar wurden Weinsäure, Brenzkatechin und Cyanid in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Dabei ergab sich, daß ähnlich wie beim Nickel aus cyan-alkalischer Lösung überhaupt kein Niederschlag erhalten wird. Am einfachsten und billigsten geht die Reaktion zweifellos bei Verwendung von Tartrat. Es müssen allerdings dabei die Verhältnisse von

Cobalt:Kalilauge:Tartrat so gewählt werden, daß kein Tartrat ausfällt. So wurden 60 g Cobalt-Nitrat in 80 ccm Wasser und 310 g Kaliumtartrat in 200 ccm Wasser gelöst und 200 ccm 50%ige Kalilauge in der Wärme zugegeben. Die Lösung wurde wegen einer auftretenden Trübung filtriert nnd nach Zugabe von 600 g Hypophosphit in 300 ccm Wasser auf 90° erhitzt, bis Reaktion eintrat. Die Ausbeute war außerordentlich schlecht und betrug nur 0,7 g.

Bei einer zweiten in alkalischer Tartratlösung durchgeführten Reaktion wurde der Niederschlag erst mit heißem Wasser dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Absaugen des Äthers trat plötzlich so lebhafte Oxydation durch den Luftsauerstoff auf, daß das Präparat aufglühte. Die Ausbeute dieses Ansatzes (159 g Cobalt-Nitrat in 40 ccm Wasser, 310 g Kalium-Tartrat in 200 ccm Wasser, 300 ccm 50%ige Kalilauge, 800 g Hypophosphit in 400 ccm Wasser) war wesentlich besser; sie betrug 10 g. Es ergab sich, daß die Ausbeute dadurch wesentlich erhöht werden kann, daß die Konzentration der Reaktionsteilnehmer gesteigert wird und vor allem die Alkalität des Gemisches wesentlich erhöht wird. Eine einigermaßen quantative Reaktion des Cobalts kann jedoch nicht erreicht werden. Das Filtrat enthält stets noch sehr große Mengen Cobalt. Wie wesentlich für die Ausbeute der Gehalt der Mischung an Kalilauge ist, zeigte ein weiterer Versuch, der mit sonst gleichen Mengen wie bei dem zuletzt angeführten Versuch durchgeführt wurde. Nur wurden statt 300 ccm 400 ccm 50%ige Kalilauge zugegeben. Die Ausbeute stieg dadurch um 100% von 10 g auf 20 g.

Es war anzunehmen, daß bei entsprechender Temperaturerhöhung die Reaktion auch bei geringerer Konzentration an Hypophosphit eintritt, auch ohne Zusatz von Alkali. Die Durchführung derartiger Versuche im Autoklaven macht infolge der starken katalytisch bedingten Wasserstoffentwicklung Schwierigkeiten, da hierbei der Druck sehr plötzlich abnorm ansteigt. Die Versuche mit erhöhter Temperatur wurden daher unter Verwendung eines an der Reaktion nicht beteiligten Salzes durchgeführt, das die Reaktion auch nicht beeinflußt und gleich-

zeitig gestattet infolge seiner fast übergangslosen Mischbarkeit mit Wasser einen abnorm hohen Siedepunkt zu erreichen. Diesen Bedingungen genügt in hohem Maße das Kalium-Acetat.

21 g Hypophosphit, und 250 g Kalium-Acetat ergaben mit 35 ccm Wasser beim Erhitzen eine klare Lösung, die bei 145° ein Gas entwickelt, sehr wahrscheinlich Wasserstoff. Zu dieser Lösung wurden 1,25 g Cobalt-Acetat in 5 ccm Wasser zugegeben (Cobalt:Hypophosphit = 1:40). Bei diesem Verhältnis tritt unter den auf Seite 2 angegebenen Versuchsbedingungen keine Reaktion ein. Dagegen zeigte sich beim Kalium-Acetat-Versuch, daß sich aus der tiefblauen Lösung sehr schnell ein Spiegel abschied. Die Temperatur stieg auf 155°. Gleichzeitig setzte heftige Reaktion ein, die quantitativ verlief. Nach dem Erkalten wurde zu der erstarrten Masse Wasser gegeben und der schwarze Niederschlag von dieser Lösung durch Filtrieren getrennt. Zwei weitere Versuche mit Cobalt-Chlorid unter Verwendung von Kalium-Acetat bei Temperaturen um 150° verliefen ganz analog. Die Reaktion war jedoch nicht quantitativ, verlief aber zum Teil so heftig, daß Überschäumen eintrat. Außerdem ist bei diesen Versuchen der Verbrauch an Kalium-Acetat sehr erheblich, sobald man größere Mengen des Reaktionsproduktes herstellen will. Es wurden daher keine weiteren Versuche mit Kalium-Acetat ausgeführt. Analyse des Reaktionsproduktes:

92,07% Co; 5,52% P; 97,59% Co+P; Co : P = 1 : 0,114.

B. Darstellung und Zusammensetzung des Reaktionsrohproduktes.

Auf Grund der Untersuchungen über die Reaktionsbedingungen ergab sich als beste Darstellungsmethode zur Erzielung einer möglichst großen Ausbeute die nachfolgende Arbeitsweise.

Man löst in der Hitze 155 g Kaliumtartrat in 50 ccm Wasser und gibt zu dieser Lösung 250 ccm 50% ige Kalilauge. Zu dieser auf 80—90° erhitzten Lösung gibt man in kleinen Anteilen eine warme Lösung von 63 g Kobalt-Acetat in 300 ccm Wasser. Dabei muß kräftig gerührt werden. Die heiße Lösung, die komplexes K-Co^{II}-Tartrat enthält, wird in einen 40 l-Topf

gegeben. Nunmehr fügt man eine siedend heiße Lösung von 400 g Hypophosphit und 200 ccm Wasser hinzu. Unter starkem Schäumen tritt sogleich Reaktion ein. Das Reaktionsprodukt bildet ein schwarzes, nicht als Spiegel anhaftendes Pulver. Die überstehende Lösung ist tiefblau gefärbt. Es entwickeln sich Ströme von Wasserstoff. Am Ende der Reaktion ist die Lösung schwach sauer. Nunmehr gibt man etwa 30 l Wasser hinzu, läßt einige Stunden absitzen, dekantiert und filtriert durch ein Membranfilter ab. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag getrocknet. Ich bezeichne von jetzt ab diese Methode als Standardmethode.

Nachfolgend gebe ich eine Zusammenstellung über Darstellung und Zusammensetzung der bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Rohprodukte. Dabei werden über die Darstellung nur insofern Angaben gemacht, als sie von der oben beschriebenen abweicht.

Angaben über die Darstellung der Reaktionsrohprodukte Nr. 1—12.

1 60 g Cobalt-Nitrat in 80 ccm Wasser, 310 g Kalium-Tartrat in 200 ccm Wasser, 200 ccm 50%ige Kalilauge, 600 g KH_2PO_2 in 300 ccm Wasser, bei 90° trat Reaktion ein; lufttrocken.

2 160 g Co-Nitrat in 42 ccm Wasser, 310 g K-Tartrat in 200 ccm Wasser, 400 ccm 50%ige Kalilauge, 800 g KH_2PO_2 in 400 ccm Wasser; Reaktion bei 70°; lufttrocken.

3 74 g Co-Nitrat in 30 ccm Wasser, 84 g Brenzkatechin in 45 ccm Wasser, 280 g Ätzkali in 250 ccm Wasser, 500 ccm Hypophosphit-Lösung (60 g KH_2PO_2 auf 40 ccm Wasser); zu dieser Lösung wurden nach dem Erhitzen auf 110° noch 200 g KH_2PO_2 gegeben; heftige Reaktion; mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert; lufttrocken.

4 Standardmethode, Filtrat bei diesem Versuch ganz schwach alkalisch; lufttrocken.

5 Standardmethode, lufttrocken.

Nr.

6 Doppelte Menge des Standardversuches; im Kohlensäurestrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Beim Zusammentreffen mit Luft erwärmt sich das Präparat etwas infolge von Oxydation.

7 Es wurden drei Standardversuche nach der Reaktion vereinigt und gemeinsam unter Kohlensäure abfiltriert; gewaschen mit Wasser, Alkohol Äther und im Kohlensäurestrom bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. An der Luft erwärmte sich das Präparat stark, gleichzeitig kondensierte sich Wasserdampf an den Gefäßwänden; das Wasser entwich infolge der Erwärmung aus dem Präparat.

8 Dreifacher Standardversuch, jedoch statt 1200 g KH_2PO_2 in 600 ccm Wasser nur 1050 g KH_2PO_2 in 525 ccm Wasser; mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im trockenen Kohlensäurestrom getrocknet. Dieses Präparat wurde besonders lang mit Kohlensäure behandelt um den anhaftenden Äther möglichst vollständig zu entfernen, da durch diesen sehr wahrscheinlich die momentan eintretende Oxydation des Präparates an der Luft sehr gefördert wird.

9 $^1/_5$ des Standardversuchs, aber nur 70 g KH_2PO_2 in 35 ccm Wasser anstatt 80 g KH_2PO_2 in 40 ccm Wasser. Der Niederschlag wurde zweimal mit kaltem Wasser dekantiert, unter Kohlensäure filtriert, mit eiskaltem Wasser gründlich gewaschen und in strömender Kohlensäure bei 125° im Trockenblock 5 Stunden getrocknet. Die Trocknung erfolgte in dem auf Seite 24 beschriebenen Apparat.

10 Wiederholung von Nr. 9.

11 Wie Nr. 9, 5 Stunden bei 120° unter Kohlensäure getrocknet.

12 Wie Nr. 8; gewaschen, abfiltriert und getrocknet wie Nr. 8 unter völligem Ausschluß der Luft.

Ausbeute und Zusammensetzung der Rohprodukte 1—12.

Tabelle II

Nr.	Ausbeute in g	% Co	% P	Co + P	Co : P	% Wasser
1	0,7	73,01	6,40	79,41	1 : 0,170	
2	20	72,68	5,93	78,61	1 : 0,155	11,39
3	2,8	47,00	10,60	57,60	1 : 0,429	21,32
4	12,3	77,06	5,18	82,24	1 : 0,127	9,42
5	16	76,75	5,29	82,04	1 : 0,131	
6	27	87,65	5,50	93,15	1 : 0,120	
7	—	85,29	5,26	90,55	1 : 0,117	
8	50	88,49	5,47	93,96	1 : 0,117	
9	1,77	95,38	5,17	100,55	1 : 0,103	
10	2,26	91,46	5,11	96,57	1 : 0,106	
11	1,62	91,69	5,22	97,91	1 : 0,108	
12	40	91,47	5,26	97,96	1 : 0,109	

Sämtliche Präparate sind magnetisch und mehr oder weniger pyrophor. Aus dieser letzteren Eigenschaft, ihrer Oxydierbarkeit an der Luft, erklärt sich, daß die an der Luft getrockneten Präparate wesentlich niedere Prozente Co + P aufweisen. Außerdem zeigt sich, daß die bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Präparate erhebliche Mengen Wasser enthalten. Zu hochprozentigen Präparaten gelangt man dadurch, daß Filtration und Trocknung unter völligem Luftabschluß durchgeführt werden und daß bei der Trocknung Temperaturen von etwa 120° angewendet werden.

Weiterhin wurde beobachtet, daß mit steigender prozentualer Ausbeute der relative Gehalt an Phosphor sinkt. Präparat Nr. 3 bei dem die Ausbeute berechnet auf die Menge des beim Versuch zugesetzten Cobalts außerordentlich gering ist, zeigt ein abnorm hohes Phosphorverhältnis von Co:P wie 1:0,43. Dem gegenüber sinkt die Verhältniszahl bei den letzten Präparaten bis auf 0,11 ab.

Aus dem Verhältnis von Cobalt : Phosphor muß unter Berücksichtigung der stark magnetischen Eigenschaften der Präparate gefolgert werden, daß das Reaktionsrohprodukt ein Gemenge aus Cobalt-Phosphiden und elementarem Cobalt dar-

stellt. Da mit steigender Ausbeute die Phosphorverhältniszahl abnimmt, darf man wohl annehmen, daß anfänglich mehr Cobalt-Phosphid entsteht neben Cobalt, während bei einer Reaktion mit hoher Ausbeute die Reaktion, die reines, elementares Cobalt liefert, in den Vordergrund tritt. Der bei den letzten Präparaten noch fehlende Rest zu 100 % dürfte noch etwas Wasser und Sauerstoff sein. Er ist so gering, daß er für die Gesamtbeurteilung des Reaktionsvorgangs und des Reaktionsprodukts keine besondere Bedeutung besitzt.

Analysenmethode.

Der Phosphor der Präparate wurde nach Überführung in Phosphorsäure durch Fällung mit Ammonmolybdat bestimmt. Die Präparate lösen sich in verdünnten Säuren leichter als in konzentrierten. Man verwendet daher zweckmäßig eine Salpetersäure, die im Verhältnis 1 : 1 (konz. $HNO_3 : H_2O$), bei hochprozentigen Produkten eine, die im Verhältnis 1 : 2 mit Wasser gemischt ist. Der Phosphor wird aber so nicht quantitativ zu Phosphorsäure oxydiert. Um noch vorhandene phosphorige Säure zu oxydieren ist es daher nötig die Lösung mit ½—1 ccm Brom nachzubehandeln. Nach dem Eindampfen gibt man nochmals einige ccm konzentrierte Salpetersäure und einige Tropfen Brom zu und geht abermals zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit wenig verdünnter Säure auf und verdünnt auf 100 ccm. Davon wurden für eine Bestimmung 20 ccm verwendet. Bei einer Einwage von 0,4—0,5 g bekommt man so brauchbare Auswagen. Die Bestimmung wurde nach der Vorschrift von Woy ausgeführt. Abweichend von dieser Vorschrift wurde der Niederschlag bei 180—220° getrocknet, da sich dadurch eine wesentliche Abkürzung der Trockendauer erzielen ließ, ohne daß die Genauigkeit der Methode darunter litt.

Ein Teil der Analysen wurde um Zeit zu sparen nach dem Verfahren ausgeführt, das Tread well für die Bestimmung des Phosphors in Stahl angibt. Der nach der Methode von Woy abgeschiedene Niederschlag wird dabei in überschüssiger 0,1 n Natronlauge gelöst und mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert mit Phenolphthalein als Indikator. Die Genauigkeit der Resultate

ließ aber sehr zu wünschen übrig und erforderte eine mehrmalige Wiederholung der Analysen. Es wurde daher dieses Verfahren alsbald wieder verlassen.

Zur Bestimmung des Kobalts erwies sich die elektrolytische Abscheidung als allein anwendbar. Die elegante Methode von Spacu, der das Cobalt als

$$[Co\ py_4\ (SCN)_2]$$

wägt, läßt sich nicht anwenden, da die anwesende Phosphorsäure die Fällung stört. Zur Analyse wurden 0,4 g Substanz entweder in 10% iger rauchender Schwefelsäure oder in verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd gelöst. Später wurde auch für diese Bestimmung die Substanz in Salpetersäure wie oben gelöst und das gebildete Nitrat dann in Sulfat übergeführt, da bei der Elektrolyse kein Nitrat zugegen sein darf.

Die Arbeitsmethode dabei wird in folgendem beschrieben, da sie den vorhandenen Verhältnissen angepaßt war. Die schwefelsaure Cobalt-Lösung wurde vorsichtig verdünnt und auf 100 ccm aufgefüllt. Davon wurden für eine Bestimmung je 40 ccm abpipettiert. Dazu wurden 5 g Amonsulfat, 60 ccm konzentrierte Ammoniak und soviel Wasser gegeben, daß die Elektroden gerade bedeckt waren. Diese Lösung wurde auf 60—70° erwärmt und mit 5 Amp. und 4 Volt elektrolysiert. Gleichzeitig wurde das Bad mit einem Glasrührer kräftig durchgerührt. Der Rührer lief dabei mit 7—800 Touren pro Minute. Elektrolysiert wurde an Doppelnetzelektroden. Eine Elektrolyse dauerte 30—35 Minuten. Das Cobalt scheidet sich bei dieser Arbeitsweise als silberglänzender Überzug auf der Kathode ab, während man bei der gewöhnlichen Elektrolysenmethode öfters graue bis schwarze Niederschläge erhält, auch wenn man die Bedingungen peinlich eingehalten hat.

Das Wasser wird von dem Reaktionsrohprodukt sehr fest gehalten. Man ist daher gezwungen bei der Wasserbestimmung Temperaturen über 300° anzuwenden. Um eine Oxydation der Präparate zu vermeiden wurde die Entwässerung im Hochvakuum unterhalb 1 mm Quecksilberdruck vorgenommen. Eine Bestimmung erstreckte sich über 3—4 Stunden. Der Wassergehalt wurde aus dem Gewichtsverlust der Einwage berechnet.

Analysenergebnisse

Tabelle IIIa: Phosphorbestimmungen nach Woy

Präparat Nr.	Einwage $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ [1]) g			% P	
		I	II	I	II
1	0,6170	0,4929	—	6,40	—
2	0,5027	0,3637	0,3636	5,93	5,93
3	0,4933	0,6367	0,6383	10,58	10,61
4	0,4992	0,3144	0,3160	5,16	5,19
5	0,5025	0,3228	0,3223	5,29	5,28
6	0,5126	0,3450	0,3427	5,52	5,48
7	0,5007	0,3231	0,3188	5,29	5,22

1) Die Auswage bezieht sich auf 1/5 der Einwage (20 ccm von 100).

Tabelle IIIb: Phosphorbestimmungen nach Treadwell

Präparat Nr.	Einwage g	Verbrauchte ccm 0,1 n NaOH		% P	
		I	II	I	II
8 [1])	2,2980	37,44	37,02	5,50	5,43
9	0,4043	30,78	31,20	5,14	5,20
10	0,4017	30,42	—	5,11	—
11	0,4050	32,60	30,08	5,43	5,01
12	0,4006	31,46	30,95	5,30	5,21

1) Es wurde zu 500 ccm gelöst und je 20 ccm verwendet.

Tabelle IIIc: Cobaltbestimmungen.

Präparat Nr.	Einwage g	g Co [1]		% Co	
		I	II	I	II
1	0,6170	0,1802	—	73,01	—
2	0,4030	0,1172	0,1171	72,71	72,68
3	0,4245	0,0800	0,0796	47,11	46,88
4	0,4031	0,1244	0,1241	77,15	76,97
5	0,4013	0,1232	0,1232	76,75	76,75
6	0,4260	0,1489	0,1481	87,38	86,91
7	0,4986	0,1698	0,1704	85,14	85,44
8	2,2980	0,2035	0,2032	88,55	88,42
9	0,4017	0,1532	0,1533	95,35	95,41
10	0,4394	0,1607	0,1608	91,43	91,49
11	0,4087	0,1502	—	91,69	—
12	0,4832	0,1768	—	91,47	—

1) Die Auswage bezieht sich auf 2/5 der Einwage (40 ccm von 100 ccm). Nur bei Nr. 8 wurden 40 ccm von 500 ccm verwendet.

Tabelle IIId: Wasserbestimmungen.

Präparat Nr.	Einwage g	Gewichtsverlust g	% Wasser
2	0,5004	0,0570	11,39
3	0,3157	0,0673	21,32
4	0,5370	0,0506	9,42

C. Einwirkung von Säuren auf das Reaktionsrohprodukt.

Aus der Zusammensetzung des unter geeigneten Versuchsbedingungen hergestellten und isolierten Reaktionsproduktes (vgl. Tabelle II, 9—12) ersieht man, daß bei der Reaktion zwischen Cobalt-Salzen und Hypophosphit Gemenge entstehen, die nebeneinander nur verschiedene Cobaltphosphide und elementares Cobalt enthalten können. Die elementare Zusammensetzung des anfallenden Gemisches weicht bei gleichen Versuchsbedingungen in den einzelnen Versuchen nur wenig voneinander ab. Dabei kommen auf 10 Atome Cobalt 1,1—1,2 g-Atome Phosphor. Trotzdem erscheint die Annahme eine Verbindung Co_9P bzw. Co_8P wenig wahrscheinlich.

Das von R. Scholder und H. Heckel dargestellte Nickelreaktionsprodukt hatte die atomare Zusammensetzung Ni_4P. Da es gelang durch Säureeinwirkung auf dieses Rohprodukt zu den definierten Verbindungen Ni_2P und Ni_5P_2 zu gelangen, wurde auch beim Cobalt-Reaktionsprodukt die Einwirkung von Säuren näher untersucht. Dabei liegen allerdings die Verhältnisse beim Cobalt wesentlich ungünstiger als beim Nickel, denn das Cobaltreaktionsrohprodukt enthält nicht einmal halb soviel Phosphor wie das Nickelrohprodukt. Außerdem ist es sehr viel stärker oxydabel. Es wurde die Einwirkung von wässriger Salzsäure und Essigsäure verschiedener Conzentrationen untersucht und anschließend die Einwirkung von alkoholischer Essigsäure und Salzsäure.

a) Einwirkung von wäßriger Salzsäure.

Als Ausgangsmaterial wurde für diese Versuche ein jeweils für diesen Versuch neu dargestelltes Produkt verwendet. Da die Untersuchung des Rohproduktes ergeben hatte, daß seine Zusammensetzung nur in verhältnismäßig engen Grenzen

schwankt, wurde dieses nicht in jedem Falle neu analysiert. Zu beachten ist, daß die bei diesen ersten Versuchen verwendeten Präparate an der Luft getrocknet waren und daher bis zu einem gewissen Grad oxydiert waren. Die Salzsäureeinwirkung wurde in der Weise durchgeführt, daß mit 10%iger (d = 1,050) bzw. 5%iger Salzsäure das Rohprodukt einige Zeit am Rückflußkühler gekocht wurde. Dann wurde der Rückstand abfiltriert, gewaschen, getrocknet und analysiert. Die Resultate dieser Auskochungen sind in der Tabelle IV zusammengefaßt.

Tabelle IV a:
Darstellung des Rückstandes.

Präparat Nr.	Angewandte Mengen g Präp.	ccm HCl	Zeit h	Rückstand g	Bezeichnung des Rückstandes
13	10	2 × 100	1 ½	—	13 a
14 [1])	10	150 100	1 ½	2,1	14 a
15	20	100	3	0,144	15 a
5	12	200 (i. d. Kälte)	19 ½	1,2	5 a
16	10	200	2	0,045	—
17	20	200	25′	8,5	17 a
17 a	7	100	10′	0,5	17 b

Tabelle IV b:
Zusammensetzung des Rückstandes.

Rückstand Nr.	% Co	% P	% Co + P	Co : P
13 a	62,12	18,82	80,94	1 : 0,576
14 a	66,85	15,74	82,59	1 : 0,448
15 a	35,97	5,48	41,45	1 : 0,289
5 a	52,20	21,57	73,77	1 : 0,784
17 a	69,20	9,64	78,84	1 : 0,265
17 b	44,11	10,61	54,72	1 : 0,458

1) Die Wasserbestimmung im Hochvakuum ergab einen Gehalt von 9,07%; daher Co + P + H_2O = 91,66%.

Aus Tabelle IV ergibt sich, daß die Auskochung mit wäßriger Salzsäure nicht zu einem definierten, einheitlichen Cobaltphosphid führt. Gleichzeitig sieht man aus der Angabe der Spalte Co + P, daß bei der Säurebehandlung eine weitere Reaktion

nebenher geht, nämlich die Aufnahme von Sauerstoff. Dieser Sauerstoff kann entweder aus der Zersetzung des Wassers durch das Phosphid stammen oder aus der Luft. Dabei ist die Zahl der Prozente Co + P des Rückstandes umso niedriger, je geringer der Rückstand ist. Bei der Säureeinwirkung selbst wurden gelegentlich geringe Mengen Phosphorwasserstoff beobachtet, die eben noch mit Ammonmolybdatpapier nachgewiesen werden konnten.

Aus dem Versuch Nr. 16 ersieht man, daß praktisch das ganze Reaktionsprodukt in Salzsäure löslich ist. Die Versuche 17 und 17a wurden mit 5%iger Salzsäure durchgeführt. Als wesentlichstes allgemeines Resultat ergibt, daß bei der Behandlung mit Säure das Verhältnis Co : P ansteigt, d. h. es geht verhältnismäßig mehr Cobalt als Phosphor in Lösung. Besonders deutlich tritt bei der Behandlung mit kalter Salzsäure (Nr. 5) die Anreicherung des Rückstandes an Phosphor hervor. Die Rückstände wurden nach der Filtration mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikator getrocknet.

b) Einwirkung von alkoholischer Salzsäure.

Bei den Auskochversuchen der Nickelpräparate hatte H. Hekkel festgestellt, daß bei Verwendung alkoholischer Salzsäure im Gegensatz zur wäßrigen keine oder fast keine Sauerstoffaufnahme der Präparate eintrat. Bei den Nickelpräparaten kam als Oxydationsmittel daher in erster Linie der Sauerstoff des Wassers in Frage, d. h. Zersetzung des Wassers durch das Phosphid unter Entbindung von Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff. In der Annahme, daß durch Ausschluß des Wassers die Gesamtprozente Co + P eine Steigerung erfahren würden, wurde eine Anzahl von Versuchen mit alkoholischer Salzsäure durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde Alkohol mit Kalk und anschließend nach der von F. Adickes angegebenen Methode (Ber. 63, 1930, 2758) mit Natrium und Ameisensäureäthylester peinlichst entwässert. Dieser Alkohol wurde dann mit peinlichst getrockneter, gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die Auskochversuche selbst wurden am Rückflußkühler ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs durchgeführt.

Tabelle Va: Darstellung des Rückstandes.

Präparat Nr.	Angewandte Mengen g Präp.[1])	ccm HCl	Zeit h	Rückstand g	Bezeichnung des Rückstandes
18	30	250	1	—	18a
18a	15	200	2	5	18b
18b	4	200	1	—	18c
18c	1	100	1	0,072	18d
19	75	300	$2\frac{1}{2}^{d}$ kalt	—	19a
19a	—	200	7^{d} kalt	—	19b$_1$
19a	—	250	1	—	19b
19b	—	100	1	—	19c
19c	—	100	1	—	19d
19d	—	100	1	—	19e
19e	2,8	100	1	0,9	19f
20	18	350	3	0,9	20a

1) Die angegebenen Mengen sind nur geschätzt, da es wegen der Luftempfindlichkeit nicht angängig war die Substanz jeweils trocken zu isolieren.

Tabelle Vb: Zusammensetzung des Rückstands.

Rückstand Nr.	% Co	% P	% Co + P	Co : P
18a	75,97	24,12	82,09	1 : 0,791
18b	49,47	24,15	73,62	1 : 0,928
18c	42,59	20,85	63,44	1 : 0,930
18d	28,96	22,00	50,96	1 : 1,443
19a	72,90	12,98	85,88	1 : 0,338
19b$_1$	55,35	24,57	79,92	1 : 0,843
19b	59,03	23,59	82,62	1 : 0,759
19c	53,75	26,41	80,16	1 : 0,934
19d	49,90	25,08	74,98	1 : 0,955
19e	46,32	23,74	70,06	1 : 0,974
19f	41,27	24,22	65,49	1 : 1,115
20a	50,40	28,13	78,53	1 : 1,060

Die in Tabelle V zusammengestellten Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst eine größere Menge Rohprodukt dargestellt wurde. Nach dem Dekantieren wurde unter Kohlendioxyd abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen und im Kohlendioxydstrom vom Äther befreit und getrocknet. Dieses Rohprodukt hatte mit Sicherheit die Zusammensetzung der Präparate 10—12 (vgl. S. 14). Nach der ersten Behandlung mit alkoholischer Salzsäure wurde ein kleiner Teil des Rückstandes in dem unten beschriebenen Gefäß (Fig. 1) abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Kohlensäurestrom

bei 120° getrocknet. Das Präparat änderte sein Gewicht an der Luft nicht mehr wesentlich. Von dem Rest, der in dem zum Auskochen verwendeten Rundkolben verblieben war, wurde die überstehende Lösung abdekantiert und dann neue alkoholische Salzsäure zugegeben. In dieser Weise wurden sämtliche Präparate, die die Indices a etc. haben, gewonnen.

Die auf diese Art erhaltene Reihe sollte Aufschluß darüber geben, wie sich das Verhältnis Cobalt : Phosphor mit fortschreitender Säureeinwirkung ändert. Das erstrebte Endziel war zu einem Produkt zu gelangen, dessen Verhältnis Cobalt : Phosphor sich bei mehreren hintereinander vorgenommenen Auskochungen nicht mehr änderte und von dem man daher annehmen konnte, daß es einem definierten Phosphid entsprach.

Betrachtet man die Versuchsergebnisse der drei Reihen unter diesem Gesichtswinkel, so kann man auch bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure ein ständiges Ansteigen der Verhältniszahl für Phosphor feststellen. Die Reihe 18 führt schon mit der zweiten Auskochung zu dem Verhältnis Co : P = 1 : 0,928; die nächste liefert 1 : 0,930. Bei Reihe 19 erhält man ebenfalls einen gewissen Haltepunkt der Verhältniszahl bei 1 : 0,95. Man kann daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit behaupten, daß in dem Gemisch der Phosphide die Verbindung CoP enthalten ist oder aus anderen Phosphiden mit mehr Cobalt, z.B. Co_2P, durch Säureeinwirkung entsteht. Entsprechend wurde beim Nickelphosphid festgestellt, daß Ni_5P_2 durch Behandeln mit Salzsäure in Ni_2P übergeht. Allerdings erhält man die Verbindung CoP nicht rein; sie wird offenbar im Rückstand nur stark angereichert. Damit finden die immerhin noch stark von 1,0 abweichenden Verhältniszahlen ihre Erklärung. Besonders interessant ist, daß die Analyse der am Ende der Reihe erhaltenen Rückstände, deren Menge unter 1 g liegt, eine Phosphorverhältniszahl aufweisen, die größer als 1 ist. Die für 18d gefundene Zahl 1,44 kann möglicherweise einen größeren analytischen Fehler in sich schließen, da die vorhandene geringe Menge von 72 mg für die Analyse immerhin eine gewisse Unsicherheit mit sich bringt. Die Deutung der Verhältniszahl über 1 ist verhältnismäßig einfach. Offenbar existiert, entspre-

chend den Angaben der Literatur, — A. Granger (Compt. rend. 1896, 1484) beschreibt eine Verbindung $Co_2P_3 = CoP_{1,5}$, die auf thermischem Weg durch Einwirkung von Phosphordampf auf Cobaltchlorid dargestellt wurde — ein Phosphid $CoP_{1,5}$. Nach den Auskochversuchen entstehen nun höhere Phosphide aus niederen dadurch, daß beim Lösungsvorgang mehr Metall als Phosphor in Lösung geht. Auf diese Weise bildet sich vermutlich CoP aus niedereren Phosphiden und wiederum aus CoP entsprechend $CoP_{1,5}$.

Bei dem Lösungsvorgang überschneiden sich drei verschiedene Reaktionen. Dadurch wird die Übersichtlichkeit des Gesamtvorgangs erheblich gestört: Auflösung von elementarem Cobalt, Auflösung von definierten Phosphiden, wobei also Cobalt und Phosphor in bestimmten Verhältnissen in Lösung gehen, und endlich Übergang von niederen Phosphiden in höhere, z. B. von Co_2P in CoP durch einseitige Herauslösung von Metall aus einem definiertem Phosphid.

Trotz des Ausschlusses des Wassers durch die Verwendung der absolut alkoholischen Salzsäure fallen die Gesamtprozente Co + P im Rückstand ständig mit fortschreitender Auflösung. Dabei spielt offenbar die Zeitdauer der Versuche eine gewisse Rolle. Es kann sich hier nur um Luftoxydation handeln, die gleichzeitig mit dem Lösungsvorgang eintritt. Gegenüber dem Einwand, daß derartig weit oxydierte Präparate nicht mehr als Phosphide angesprochen werden können, sei darauf verwiesen, daß bei entsprechenden Auskochversuchen mit dem Nickelrohprodukt durch H. Heckel festgestellt wurde, daß auch bei gleichzeitiger Sauerstoffaufnahme das Verhältnis Metall : Phosphor erhalten bleibt. So beschreibt H. Heckel in seiner Dissertation ein Präparat, das 86,99% Ni + P enthielt mit dem Verhältnis Ni : P = 1 : 0,503, das durch Einwirkung wäßriger Salzsäure erhalten wurde. Andererseits erhielt er aus alkoholischer Salzsäure ein Präparat Ni + P = 97,4%, Ni : P = 1 : 0,507.

Bei den Reihenversuchen zur Feststellung der nach einer Auskochung vorliegenden Zusammensetzung des Produktes wurden nur kleine Proben entnommen, die in nebenstehender Apparatur unter Luftausschluß abfiltriert und getrocknet wurden.

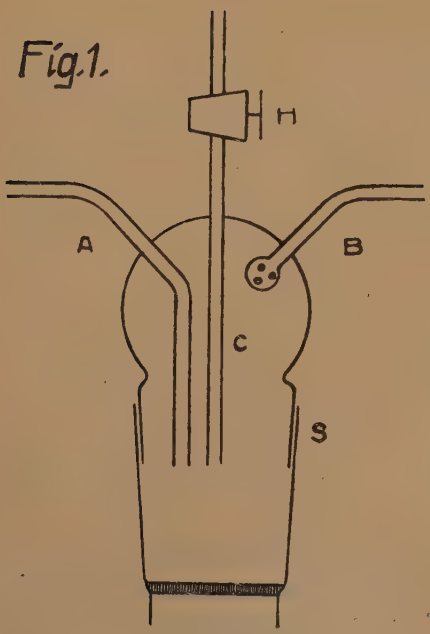

Fig. 1.

Der Apparat bestand aus einem Jenenser Glasfiltertigel Nr. 4, dem mit dem Schliffe S eine Glaskuppel aufgesetzt war. Diese Kuppel trug das Gaszuleitungsrohr A und das Ableitungsrohr B. Senkrecht durchgeführt war das Rohr C mit dem Hahn H. Durch das Rohr C wurde ein Teil des im Lösungsmittel suspendierten Präparates mittels eines aufgesetzten Trichters eingebracht, während der Apparat mit Kohlensäure durchgespült wurde. Ebenso wurde beim Nachwaschen verfahren. Am Rohr B wurde noch eine Kapillare angesetzt, um zu verhindern, daß Luft in den Apparat hineindiffundiert. Der untere Rand des Tiegels war plangeschliffen und konnte durch eine leichte Glasplatte, die durch Gummiringe gehalten wurde, hinreichend dicht verschlossen werden. Zum Trocknen des Gutes wurde der Apparat in einen Aluminiumtrockenblock hineingestellt.

c) Einwirkung von wäßriger Essigsäure.

Die Versuche wurden in derselben Weise durchgeführt, wie diejenigen mit wäßriger Salzsäure.

Tabelle VIa: Auskochversuche.

Präp. Nr.	Angewandte Mengen g Präp.	ccm Essigsre.	Zeit h	Rückstd. g	Bezeichg. des Rückstandes
21	8,5	200 (15% ig)	3/4	1,9	21a
22	50	4 × 350 (33% ig)	7 1/4	1,4	22a
7	60	400 (33% ig)	1	35	7a
7a	32	400 (33% ig)	1	13	7b
23	20	100 Eisessig	1 1/4	11	23a
23a	11	100 „	3/4	2,5	23b

Tabelle VIb: Zusammensetzung des Rückstands.

Rückstand Nr.	% Co	% P	% Co + P	Co : P
21a	58,99	9,63	68,62	1 : 0,311
22a	45,50	14,20	59,70	1 : 0,606
7a	46,13	5,36	51,49	1 : 0,221
7b	43,66	7,95	51,61	1 : 0,345
23b	44,52	7,60	52,12	1 : 0,325

Die Tabelle zeigt, daß für die Einwirkung der Essigsäure dasselbe gilt, was schon bei der wäßrigen Salzsäure angegeben wurde: Steigen der Phosphorverhältniszahl, starke Abnahme der Prozente Co + P, keine Möglichkeit zur Isolierung eines definierten Phosphids.

Auffallend ist, daß die mit Essigsäure behandelten Präparate nicht mehr nach dem Trocknen grauschwarz aussahen wie die mit Salzsäure behandelten, sondern olivgrün. Daneben wurde auch bei einer Auskochung beobachtet, daß ein Teil des Präparates sich rosa färbte, also offenbar Cobaltphosphat enthielt. Bei dem Versuch den rosa Körper mit Ammoniak herauszulösen, mußte festgestellt werden, daß sich außer diesem auch der olivgrüne Teil in einer wäßrigen Ammoniaklösung löste. Es wurde nun eine Probe unter Ammoniak längere Zeit stehen gelassen, wobei sich allmählich gelbe Kristalle ausschieden, die Cobalt, Ammoniak und Phosphorsäure enthielten, also ein Cobalt-Ammin-phosphat darstellten.

Eine Probe des olivgrünen Präparates wurde in Salzsäure in einer geschlossenen Apparatur gelöst, die gleichzeitig mit luftfreier Kohlensäure durchgespült wurde. Das abziehende Gas wurde in der bei der Elementaranalyse üblichen Weise im Azotometer aufgefangen. Es ging aber Wasserstoff nicht einmal spurenweise über. Die salzsaure Lösung reduzierte verdünnte Jodlösung nicht. Es war also keine phosphorige Säure wie üblich entstanden. Dagegen gab die Lösung mit Ammonmolybdat einen kräftigen gelben Niederschlag. Der gesamte Phosphor war demnach als Phosphorsäure in Lösung gegangen. Diese Erscheinung dürfte in dem hohen Sauerstoffgehalt der Präparate ihre Erklärung finden.

d) Einwirkung von alkoholischer Essigsäure.

Tabelle VII a: Auskochversuche.

Präp. Nr.	Angewandte Mengen g Präp.	ccm Essigsre.	Zeit h	Rückstd. g	Bezeichg. des Rückstandes
8	48	400	2	15	8a
12	40	400	2	30	12a
12a	25	300	2	20	12b
12b	—	300	1	—	12c
12c	—	400	5	—	12d
12d	—	400	5	5	12e
12e	4	400	4	3	12f
12f	3	400	6	2	12g

Tabelle VII b: Zusammensetzung des Rückstands.

Rückstand Nr.	% Co	% P	% Co + P	Co : P
8a	68,94	4,97	73,91	1 : 0,137
12a	89,11	5,66	95,97	1 : 0,121
12b	86,81	6,63	93,44	1 : 0,145
12c	84,52	6,88	92,49	1 : 0,158
12d	70,05	6,88	76,93	1 : 0,187
12e	81,18	8,95	93,43	1 : 0,210
12f	75,79	8,64	84,43	1 : 0,217
12g	73,49	8,64	84,13	1 : 0,223

Die verwendete Essigsäure wurde durch Mischung von 120 ccm Eisessig (durch Ausfrieren gereinigt) und 280 ccm Alkohol hergestellt. Es ergibt sich, daß bei Verwendung alkoholischer Essigsäure das Verhältnis Cobalt : Phosphor nur sehr langsam und zudem sehr gleichmäßig sich ändert. Bei dem großen Reihenversuch 12 (Ausgangsmaterial Co : P = 1 : 0,109) bleiben von 40 g am Ende nur etwa 2 g Rückstand. Trotzdem änderte sich das Verhältnis nur von 1 : 0,109 zu 1 : 0,223. Man ist versucht, auf die Existenz einer Verbindung Co_5P bzw. Co_4P zu schließen. Einen sicheren Anhaltspunkt für das Vorhandensein dieser Verbindung gibt die Reihe jedoch nicht. Die Gesamtprozente Co + P sinken nur verhältnismäßig langsam ab im Vergleich zu den Versuchen mit alkoholischer Salzsäure. Bei den Versuchen 8 und 120 mit niederer Prozentsumme wurde, als sie mit der Luft in Berührung kamen, sehr starke Oxydation und stärkere Erwärmung beobachtet. Die Präparate glühten

dabei auf, das hineingesteckte Thermometer zeigte trotz der geringen Menge eine Temperatur von 360°. Dadurch erklärt sich ohns weiteres, daß diese beiden Versuche hinsichtlich ihrer Prozentsumme Co + P stark herausfallen.

Analysenergebnisse zu den Auskochversuchen.

Tabelle VIIIa: Phosphorbestimmungen.

Präparat Nr.	Einwage g	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ [1]) I	II	% P I	II
13a	0,4212	0,9659	0,9681	18,80	18,84
14a	0,4932	0,9464	0,9470	15,73	15,74
15a	0,1440	0,4812	—	5,48	—
5a	0,5000	1,3159	1,3143	21,58	21,55
17a	0,4942	0,5838	0,5788	9,68	9,60
17b	0,3933	1,0193	1,0167	10,62	10,60
18a	0,1799	0,5304	0,5279	24,17	24,06
18b	0,3371	0,9964	0,9901	24,23	24,08
18c	0,2339	0,5935	0,5956	20,80	20,89
18d	0,0646	0,8667	—	22,00	—
19a	0,2973	0,4720	0,4689	13,02	12,93
19b1	0,1797	0,5393	0,5377	24,61	24,53
19b	0,2656	0,7645	0,7635	23,60	23,57
19c	0,2729	0,8807	0,8778	26,46	26,37
19d	0,2500	0,7629	0,7653	25,05	25,10
19e	0,2788	0,8073	0,8070	23,74	23,73
19f	0,2996	0,8821	0,8877	24,14	24,29
20a	0,2966	1,0138	1,0209	28,03	28,22
21a	0,4980	0,5855	0,5843	9,64	9,62
22a	0,5036	0,8754	0,8693	14,25	14,15
7a	0,5009	0,3247	0,3278	5,34	5,37
7b	0,5036	0,4866	0,4894	7,92	7,97
23b	0,5008	0,4649	0,4630	7,61	7,58
8a	0,5006	0,3028	—	4,96	—
	0,4985	—	0,3027	—	4,97
12a	0,4866	0,1628	—	5,49	—
12b	0,3987	0,3236	0,3209	6,65	6,60

1) Die Auswage bezieht sich auf 1/5 der Einwage (20 ccm von 100).

Bei Präparat 15a wurde aus der Lösung ohne Teilung Co und P bestimmt.

Bei Präparat 17b wurde aus je 40 ccm von 100 ccm Phosphor und Cobalt bestimmt.

Bei Präparat 12a wurde der erste Wert titriert: 42,00 ccm 0,1 n NaOH entsprechen 5,82% P.

Präparat Nr.	Einwage g	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ I	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ II	% P I	% P II
12c	0,3520	0,2946	0,2972	6,83	6,92
12d	0,4009	0,3366	0,3363	6,88	6,88
12e	0,3012	0,3282	0,3298	8,93	8,96
12f	0,4048	0,4278	0,4252	8,66	8,61
12g	0,4020	0,4231	0,4239	8,63	8,65

Tabelle VIIIb: Cobaltbestimmungen.

Präparat Nr.	Einwage g	g Co[1]) I	g Co[1]) II	% Co I	% Co II
14a	0,2945	0,0787	0,0788	66,81	66,89
15a	0,1440	0,0518	—	37,97	—
5a	0,4028	0,0841	0,0841	52,20	52,20
17a	0,3900	0,1079	0,1080	69,17	69,23
17b	0,3933	0,0693	0,0695	44,05	44,17
18a	0,1777	0,0513	—	57,97	—
18b	0,3371	0,0667	—	49,47	—
18c	0,5007	0,0848	0,0858	42,34	42,84
18d	0,0646	0,1559	—	28,96	—
19a	0,3018	0,0880	—	72,90	—
19b1	0,2997	0,0661	0,0666	55,14	55,55
19b	0,4248	0,1000	0,1006	58,85	59,20
19c	0,5014	0,1078	0,1078	53,75	53,75
19d	0,3487	0,0694	0,0698	49,76	50,04
19e	0,5119	0,0945	0,0952	46,15	46,49
19f	0,5059	0,0830	0,0840	41,02	41,51
20a	0,4261	0,0860	0,0858	50,46	50,34
21a	0,3916	0,0926	0,0922	59,12	58,86
22a	0,4490	0,0755	0,0879	42,06	48,94
7a	0,5005	0,0922	0,0925	46,05	46,20
7b	0,5028	0,0881	0,0875	43,81	43,51
23b	0,4007	0,0715	0,0712	44,61	44,42
8a	0,5013	0,1351	—	68,94	—
12a	0,4312	0,1537	—	89,11	—
12b	0,4219	0,1472	0,1458	87,22	86,40
12c	0,3600	0,1224	0,1210	85,00	84,03
12d	0,4099	0,1144	0,1153	69,77	70,32

1) Die Auswage bezieht sich auf 2/5 der Einwage (40 ccm von 100). Siehe auch Anm. zu Tabelle VIIIa.

Bei Präparat 13a wurde das Cobalt nach der Methode von Spacu, siehe S. 16, bestimmt. Auswage 0,4360 g, was bei einer Einwage von 0,4212 g 62,12% Co entspricht.

Präparat Nr.	Einwage g	g Co I	g Co II	% Co I	% Co II
12e	0,3001	0,0979	0,0970	81,55	80,81
12f	0,4049	0,1223	0,1232	75,51	76,07
12g	0,3999	0,1177	0,1174	73,58	73,39

II. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf reduziertes Nickel.

Eine der Methoden zur Darstellungen von Phosphiden auf thermischem Weg ist die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Metalle. Da das bei der Einwirkung von Hypophosphit auf Cobaltsalze entstehende Gemisch von Cobaltphosphid und Cobalt bei der fraktionierten Behandlung mit Säuren keine eindeutig definierten Phosphide geliefert hatte, wurde die Darstellung von thermischen Phosphiden des Nickels in Angriff genommen um festzustellen, ob die auf diesem Wege gewonnenen Phosphide die gleiche Zusammensetzung ergeben, wie die von R. Scholder und H. Heckel isolierten Verbindungen Ni_5P_2 und Ni_2P, die man durch Säurebehandlung des Reaktionsrohproduktes aus Nickelsalzen und Hypophosphit erhalten kann.

A. Granger (A. de chim. et de physique 1898, XIV, 51) gibt an, daß bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf reduziertes Nickel bei Rotglut Ni_5P_2 bzw. Ni_2P entsteht. Und zwar soll bei etwas höherer Temperatur Ni_2P entstehen, im anderen Falle Ni_5P_2.

Zur Prüfung dieser Angaben wurden 5,5 g Nickeloxalat im Wasserstoffstrom bei 800° reduziert und dann der Wasserstoff durch Kohlendioxyd im Rohr verdrängt. Daraufhin wurde der Kohlendioxydstrom in der Weise mit Phosphortrichlorid beladen, daß das Kohlendioxyd durch Phosphortrichlorid geleitet wurde, das auf dem Wasserbad auf 70° gehalten wurde (Sdp. von $PCl_3 = 76°$). Das reduzierte Nickel befand sich in einem Porzellanschiffchen und dieses wieder in einem Porzellanrohr. Die Heizung erfolgte im elektrischen Röhrenofen. Die Temperatur wurde mit Thermoelement im Rohr über dem Schiffchen gemessen. Man ließ im Kohlendioxydstrom erkalten. Das

gebildete Nickelphosphid im Schiffchen war grau und anscheinend kristallin. Es ist völlig undurchsichtig, sodaß es mit durchfallendem Licht im Mikroskop nicht geprüft werden kann.

Außer dem Nickelphosphid befand sich im Rohr ein Sublimat von weißgelben, dünnen Plättchen, die in siedendem Wasser und konzentrierter Salzsäure unlöslich, in Salpetersäure nur schwer löslich waren. Dieses Sublimat ist wasserfreies $NiCl_2$. Bei einem zweiten Versuch bei 610° entstand nur sehr wenig Nickelchlorid. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes war graues Phosphid, das keine Chlorreaktion gab. Das in derselben Weise bei einem dritten Versuch bei 840—850° dargestellte Nickelphosphid bildete eine metallisch glänzende, graue, kristalline Masse. Es wurde analysiert. Es ergab 78,10% Ni, 20,87% P, somit 98,97% Ni + P; Ni : P = 1 : 0,505. Das Reaktionsprodukt entspricht also sehr genau der Formel Ni_2P in Übereinstimmung mit den Angaben von Granger.

Analyse:

0,4018 g wurden mit Salpetersäure und Brom gelöst; von 100 ccm wurden je 20 ccm verwendet.

g $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni	g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$	% P
0,3084	77,97	1,0258	20,93
0,3094	78,22	1,0199	20,81

Eigentümlich ist, daß ein zweites Phosphid, das bei 850° in genau derselben Weise, wie oben angegeben, dargestellt wurde, bei der Analyse ein von dem Verhältnis Ni : P = 1 : 0,50 abweichendes Ergebnis lieferte. Gefunden wurden 81,08% Ni, 18,31% P, 99,39% Ni + P, Ni : P = 1 : 0,427. Man könnte daran denken, daß die Reaktion nicht vollständig war, das Präparat also noch metallisches Nickel enthielt. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß das angegebene Verhältnis 1 : 0,43 aus einem Gemisch von Ni_5P_2 und Ni_2P resultiert. Denn nach den Angaben von Granger liegen die Temperaturen, bei denen Ni_5P_2 entsteht, sehr nahe beisammen. Das gefundene Verhältnis ist daher als ein Beweis dafür anzusehen, daß auch Ni_5P_2 auf thermischem Wege erhalten werden kann.

Analyse:

0,1860 g wurden zu 100 ccm gelöst, devon je 20 ccm verwendet.

g $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni	g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$	% P
0,1482	80,94	0,4153	18,31
0,1487	81,21	—	—

Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und metallischem Nickel kann nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2\,PCl_3 + 7\,Ni = 2\,Ni_2P + 3\,NiCl_2.$$

Tatsächlich entsteht auch bei der bei 850° durchgeführten Reaktion wasserfreis $NiCl_2$ in goldgelben durchsichtigen Plättchen. Sehr bemerkenswert ist, daß dieses wasserfreie Chlorid außerordentlich reaktionslos ist und in seinem ganzen chemischen Verhalten an das wasserfreie, pfirsichblütenfarbige $CrCl_3$ erinnert. So konnte ich feststellen, daß selbst die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure ganz außerordentlich träge ist. Bei längerem Liegen an der Luft wird es allmählich grünlich und verliert seinen Glanz. Es ist auch dann noch in Salzsäure schwer löslich, geht mit Königswasser aber in Lösung, das die frisch dargestellten Nickelchlorid-Plättchen ähnlich wie konzentrierte Schwefelsäure kaum angreift, auch nicht beim Erwärmen.

Dieses Verhalten des von mir bei der angegebenen Reaktion erhaltenen Nickelchlorids entspricht übrigens durchaus dem Verhalten eines aus Nickel und Chlor dargestellten wasserfreien Nickelchlorids, das zur Reindarstellung im elektrischen Ofen bei 850° sublimiert worden war.

Im übrigen sei noch darauf verwiesen, daß die oben angegebene Reaktionsgleichung offensichtlich die tatsächlich sich abspielenden Verhältnisse mengenmäßig nicht richtig wiedergibt. Das bei der Reaktion bei 850° entstehende Nickelchlorid ist erheblich weniger als bei einer gegebenen Menge aus obiger Gleichung sich errechnen würde. Die Ausbeute an Nickelchlorid bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Nickel ist, wie aus Versuchen bei tieferen Temperaturen als 850° hervorging, sehr stark temperaturabhängig. So ergaben zwei bei

600 bzw. 650° durchgeführte Versuche neben sehr viel Phosphid nur noch geringe Mengen an Nickelchlorid.

Sehr eigentümliche Ergebnisse lieferte die Reaktion, wenn sie bei 450—550° durchgeführt wurde. Dabei entstand ein graues, einheitliches Pulver, das offensichtlich den Geruch von Phosphortrichlorid aufwies. Bei dem Versuch, es durch mehrstündiges Aufkochen mit Wasser bzw. 5% iger Salzsäure zu reinigen, ging es soweit in Lösung, daß der Rückstand für eine Analyse nicht mehr ausreichte. Besonders merkwürdig ist, daß das Präparat sich auch beim Kochen mit Wasser sehr weitgehend löste. Man kann das nur so erklären, daß erhebliche Mengen Phosphortrichlorid anhafteten oder chemisch gebunden waren. Die durch Hydrolyse mit Wasser aus Phosphortrichlorid frei werdende Salzsäure wirkte dann ihrerseits lösend auf das Phosphid.

Ein erneut bei 450° hergestelltes Reaktionsprodukt wurde daher mit verdünntem Ammoniak ausgekocht. Der graue Rückstand wurde analysiert und ergab 44,25% Ni, 13,79% P, zusammen 58,04%. Ni:P = 1:0,589. Dieses eigentümliche Resultat kann wohl nur durch die Annahme erklärt werden, daß das Phosphid beim Kochen mit verdünntem Ammoniak weitgehend oxydiert wurde und gleichzeitig auch Wasser adsorbiert wurde.

Analyse:

0,3042 g wurden zu 100 ccm gelöst, davon je 20 ccm verwendet.

g $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni	g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$	% P
0,1326	44,28	0,5122	13,81
0,1324	44,21	0,5105	13,76

Wasserbestimmung: Einwage 0,2991 g, Wasser 0,0598 g = 19,99%.

Zwei weitere Reaktionsprodukte zwischen Nickel und Phosphortrichlorid, die ebenfalls bei 450° dargestellt worden waren, wurden anschließend je 6 Stunden bei 820—840° im Wasserstoffstrom erhitzt. Der Inhalt des Schiffchens wurde in beiden Fällen analysiert.

Gefunden:	% Ni	% P	% Ni + P	Ni:P
a)	85,76	13,69	99,45	1:0,302
b)	84,73	13,38	98,11	1:0,299

Analysen:

Einwagen: a) 0,2998 g; b) 0,3002 g.

	g $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni	g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$	% P
a)	0,2532	85,79	0,4993	13,66
	0,2530	85,73	0,5015	13,72
b)	0,2504	84,73	0,4890	13,36
	0,2504	84,73	0,4908	13,40

Trotz der der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen a) und b) scheint es fraglich, ob tatsächlich ein definiertes Nickelphosphid vorliegt ($Ni_{10}P_3$), zumal die Zusammensetzung des bei 450° erhalten Reakiionsproduktes nicht analytisch ermittelt wurde.

Bei der bei 450° durchgeführten Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Nickel ergab sich noch als besonders bemerkenswert, daß dadurch offenbar kein Nickelchlorid mehr entsteht oder höchstens in ganz geringen Mengen. Die Reaktion wurde aber nicht weiter verfolgt.

III. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalzlösungen.

Für die Darstellung von Nickel bzw. Cobaltphosphiden kommt als dritte Methode die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalzlösungen in Frage. Diese Reaktion wurde schon von früheren Autoren untersucht. R. Schenk (Journ. f. prakt. Chem. 9, 1874, 204) entwickelte in einer alkalischen Nickeltartratlösungen durch Zugabe von elementarem Phosphor (Reaktion mit dem Alkali) Phosphorwasserstoff. Der schwarze Niederschlag wurde nach Entfernung des überschüssigen Phosphors mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, der Rückstand mit Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff ausgewaschen und im Kohlensäurestrom bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab $Ni : P = 1 : 0{,}50 - 0{,}44$, $Ni + P = 93{,}1 - 99{,}2\%$.

Nach P. Kulisch (Ann. 231, 327) fällt aus einer ammoniakalischen Nickelsalzlösung ein schwarzer Niederschlag, der ein Gemenge von metallischem Nickel und Phosphid darstellt. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure gibt er Phosphorwasserstoff. Bei der Analyse wurden 69,72% Nickel und

10,35% Phosphor als Mittelwert gefunden; Ni : P = 1 : 0,28. Es sei noch erwähnt, daß A. Oppenheim (Ber. 5, 1872, 979) aus ammoniakalischen Nickelsalzlösungen bei Zugabe von elementarem Phosphor, der in etwas Benzol gelöst war, einen schwarzen Niederschlag erhielt mit 66,94% Nickel und 12,50% Phosphor (Ni + P = 79,44%; Ni : P = 1 : 0,35). Nach R. Scholder und H. Heckel (l. c.) erhält man aus dem Reaktionsrohprodukt von Hypophosphit und Nickelsalzen die definierten Phosphide Ni_5P_2 und Ni_2P durch geeignete Säureeinwirkung. Diese lösen sich in Salzsäure ohne Entwicklung von Phosphorwasserstoff. Ebenso erhält man Ni_2P auf thermischem Wege. Vgl. Abschnitt II! Auch dieses Phosphid ist, wenn auch sehr langsam (bei 850° dargestellt!) in Salzsäure löslich und zwar ebenfalls ohne Phosphorwasserstoffentwicklung.

Die oben zusammengestellten Angaben der Literatur geben kein klares Bild über die bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalzlösungen entstehenden Phosphide, zumal dabei offenbar nebenher auch stets metallisches Nickel entsteht. Bemerkenswert ist jedoch die Angabe von Kulisch, daß aus dem von ihm erhaltenen Nickelphosphid beim Lösen in Salzsäure Phosphorwasserstoff entwickelt wird. Es fehlt aber jede quantitative Angabe über die Menge des entwickelten Phosphorwasserstoffes. Dabei ist noch zu beachten, daß schon geringe Mengen von Phosphorwasserstoff durch den Geruch leicht festgestellt werden können.

Meine Versuche über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalze in Lösung wurden in vier verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, nämlich in Alkohol, Pyridin, Benzol und Wasser. Dabei wurden die Versuche in wässriger Lösung erst zum Schluß durchgeführt, da die Ergebnisse der Untersuchungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln Zweifel an der Richtigkeit der Angaben von Kulisch aufkommen ließen.

a) Versuche in absolut alkoholischer und Pyridinlösung.

Der verwendete Phosphorwasserstoff wurde bei dem größeren Teil der Versuche aus reinem Phosphoniumjodid mit feuchtem

Äther frei gemacht. Das hierzu nötige Phosphoniumjodid, PH_4J, wurde in großen glänzenden Kristallen nach der Methode von A. W. Hofmann (Ber. 6, 1873, 286; Gmelin-Kraut I, 3, 379, 1. Aufl. 1911) hergestellt. Die Zersetzung mit feuchtem Äther gestattet eine günstige Regulierung der Phosphorwasserstoffentwicklung. Später wurde der Phosphorwasserstoff aus Aluminiumphosphid durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Dabei muß der Kolben, der das Aluminiumphosphid enthält, gekühlt werden, da sonst die Reaktion zwischen der zugetropften Schwefelsäure und dem Phosphid zu heftig wird. Bei Verwendung der wasserfreien Lösungsmittel wurde der Phosphorwasserstoff stets sorgfältig getrocknet.

Für die Versuche in alkoholischer Lösung wurde eine in absolutem Alkohol leicht lösliche Verbindung verwendet, nämlich das Nickel-Dipyridin-Acetat, $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2\ C_5H_5N$. Zu seiner Darstellung wurde nach F. Reitzenstein (Ztschr. für Anorg, Chem. 32, 1912, 305) gepulvertes Nickelacetat mit überschüssigem Pyridin gekocht. Aus der smaragdgrünen Lösung scheidet sich die Verbindung in hellblauen Kristallen ab. Das Salz wurde mit Äther gewaschen und im Exsikkator aufbewahrt.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Aus einem Wasserstoffkipp wurde Wasserstoff entnommen und anschließend mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd peinlich getrocknet. Der Wasserstoff trat in das Phosphorwasserstoffentwicklungsgefäß ein und belud sich dort mit Phosphorwasserstoff. Das Gas wurde dann mit Alkohol gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und darauf in den absoluten Alkohol eingeleitet. Nach der Sättigung des Alkohols mit Phosphorwasserstoff ließ ich eine Lösung des Nickeldipyridinacetats in Pyridin langsam zutropfen. Der entstehende schwarze Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Vor Beginn der Phosphorwasserstoffentwicklung wurde die ganze Apparatur mit Wasserstoff längere Zeit durchgespült. Bei diesem ersten Versuch wurde an der Luft filtriert (Versuch Nr. 1).

Ein zweiter Versuch (Nr. 2) wurde ganz analog durchgeführt. Es wurde etwa $^1/_2$ Stunde lang Phosphorwasserstoff durch den

Alkohol geleitet und dann erst die Lösung des Nickelsalzes in Pyridin zugetropft. Schon beim ersten Tropfen wurde die Lösung braun, dann rasch trüb und dunkel. Gleichzeitig schied sich an der Wand ein Spiegel ab. Der bei diesen Versuchen verwendete, absolute Alkohol war nach der Methode von Adickes (l. c.) sorgfältig von Wasser befreit. Die Filtration und Trocknung erfolgte bei diesem Versuch unter Luftabschluß in einer Apparatur, die der später auf Seite 38 beschriebenen ähnlich war. Nach der Filtration wurde mit Alkohol und niedersiedendem Petroläther gewaschen und dieser bei etwa 40° im Wasserstoffstrom entfernt. Als dabei infolge einer entstandenen Undichtigkeit des Apparates Sauerstoff zu dem Präparat trat, erwärmte es sich und gab weiße Nebel ab. Nach der völligen Trocknung änderte sich sein Gewicht an der Luft im Verlaufe von 20 Minuten nicht mehr. Das Präparat gibt beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure Geruch nach Phosphorwasserstoff. Es ist nicht magnetisch. Im Reagenzrohr erhitzt, verbrennt es leicht. Dabei entsteht ein weißer Rauch, der sich an der Wandung des Glases in Form weißer Nädelchen niederschlägt. (Oxyde des Phosphors).

Nr. 3 ist genau wie Nr. 2 dargestellt. Die Trocknung ging jedoch ohne Störung vor sich. Es wurde weder Erwärmung noch Nebelbildung beobachtet. Das Präparat ist nicht magnetisch.

Bei Nr. 4 wurde als Lösungsmittel nicht Alkohol, sondern Pyridin verwendet. Das Pyridin war zuvor über Ätzkali frisch destilliert worden. Die weitere Durchführung des Versuches entspricht den Angaben bei Nr. 3.

Beim zweiten Versuch in Pyridinlösung (Nr. 5) wurde ganz ebenso wie bei den vorhergehenden Versuchen gearbeitet. Das Präparat wurde jedoch nicht getrocknet, sondern zur Festlegung des Verhältnisses Ni : P feucht analysiert um so jede nachträgliche Veränderung auszuschließen.

Für die weiteren Versuche wurde die nachfolgend beschriebene Apparatur verwendet (Figur 2). Sie wurden nicht unter Wasserstoff sondern unter Kohlendioxyd durchgeführt. Der einem Kipp entnommene, luftfreie Kohlendioxydstrom wurde

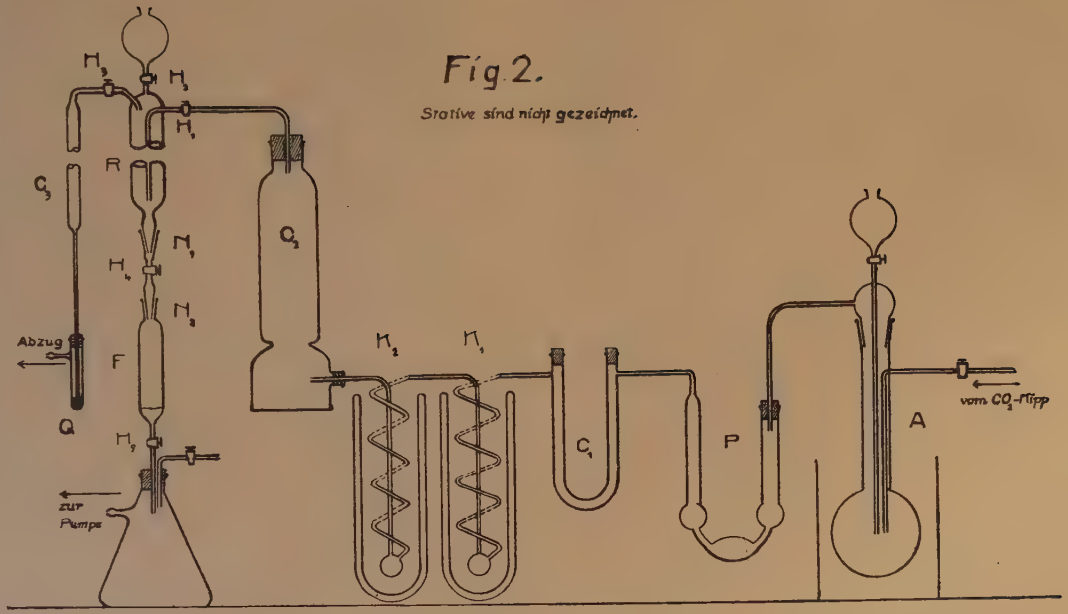

Fig. 2.

Stative sind nicht gezeichnet.

mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd peinlichst getrocknet. Das getrocknete Kohlendioxyd trat in den Kolben A ein, in dem der Phosphorwasserstoff entwickelt wurde. Das Mischgas ($CO_2 + PH_3$) wurde mit absolutem Alkohol gewaschen (P), zur Vortrocknung über Calciumchlorid (C_1) geleitet und strömte dann durch zwei Kühlschlangen (K_1 und K_2) mit Kondensationsansatz, von denen die erste mit einer Eis-Kochsalzmischung, die zweite mit Aceton-Kohlensäure gekühlt wurde. Die Temperatur betrug im zweiten Dewargefäß etwa — 75° (Sdp. von Phosphorwasserstoff — 87,4°). Nach dieser Kältetrocknung wurde das Gasgemisch wieder über Chlorcalcium (C_2) geleitet und trat dann in das mit 100 ccm Lösungsmittel beschickte Fällungsgefäß R ein. Die Gasableitung führte durch ein Rohr mit Chlorcalcium (C_3) über einen Quecksilberverschluß Q in den Abzug. Die Anordnung im einzelnen ist aus der Zeichnung zu ersehen. Das Fällungsgefäß, ein Glasrohr mit 3,5 cm lichter Weite und 25 cm Länge, dem oben ein Tropftrichter aufgeschmolzen war, trug am unteren Ende den Normalschliff N_1. An diesem Schliff war ein Zwischenstück mit Hahn H_4 und Schliff N_2 angesetzt. Dieser zweite Normalschliff stellte die Verbindung mit dem Glasfiltergerät F her (Siebplatte Weite 4). Das Filtergerät trug unten einen Hahn H_5 und wurde in eine Saugflasche eingesetzt. Bevor Phosphorwasserstoff entwickelt wurde, wurde die ganze Apparatur luftfrei gespült. War die Reaktion im Gefäß beendigt, so wurde der Hahn H_4 geöffnet und der Niederschlag abfiltriert, wobei der Hahn H_3 geschlossen wurde, sodaß die Filtration unter dem Druck des Kohlensäurekipps erfolgte. Die Waschflüssigkeit wurde durch den erwähnten Tropfrichter zugegeben. Nach Beendigung des Auswaschens wurden Hahn H_4 und H_5 geschlossen und das Filtergefäß samt Zwischenstück abgenommen. Die Trocknung des Niederschlags auf der Filterplatte erfolgte durch einstündiges Evakuieren. Dabei verdampfte der zuletzt zur Spülung verwendete Petroläther vollständig. Gesaugt wurde am unteren Teil des Filtergefäßes. Der obere Schliff des Zwischenstückes war ständig mit Kohlensäure gefüllt. Die Trocknung erfogte bei Zimmertemperatur.

In der beschriebenen Apparatur wurde Versuch Nr. 6 durchgeführt. In das Fällungsgefäß wurde eine Lösung von 5 g Nickel-Dipyridin-Acetat in 100 ccm Pyridin durch den Tropfrichter zugegeben und ein langsamer Phosphorwasserstoffstrom eingeleitet. Das Gefäß war nach Beendigung der Reaktion sehr schön verspiegelt. Gewaschen wurde zweimal mit reinem Pyridin und viermal mit über Natrium getrocknetem Petroläther. Zwischenstück und Filtergefäß wurden nach dem Trocknen mit Kohlensäure gefüllt gewogen. Um festzustellen, ob das Präparat luftempfindlich war, wurde dann eine Stunde lang Luft durchgesaugt, diese erneut durch Kohlensäure verdrängt und wiederum gewogen. Die Gewichtszunahme betrug nur 2,6 mg. Die gesamte Fällung wurde daraufhin in Salpetersäure 1:1 gelöst. Die Auflösung erfolgte stürmisch unter Erwärmung und Entwicklung von Stickoxyden. Diese Lösung wurde quantitativ aus dem Filter herausgewaschen. Anschließend wurde das Filtergefäß wieder getrocknet, mit Kohlensäure gefüllt und gewogen.

1. Wägung mit Präparat: 63,1982 g.
2. Wägung mit Präparat: 63,2008 g nach Luftbehandlung.
3. Wägung ohne Präparat: 62,7782 g.

Versuch Nr. 7 wurde wie Nr. 6 durchgeführt. Die Fällung setzte erst nach dreiviertelstündigem Einleiten von Phosphorwasserstoff in eine analoge Lösung ein. Sie war längst nicht quantitativ. Der Niederschlag war flockig, schwarz und filtrierte sehr gut. Er wurde nacheinander mit Pyridin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther gewaschen und wie oben angegeben getrocknet.

Die nachfolgende Tabelle umfaßt die quantitativen Ergebnisse der vorhergehend ausgeführten. Versuche 1—7.

Tabelle IX.

Nr.	Lösungsmittel	Ausbeute mg	% Ni	% P	% Ni + P	Ni : P	Unter:
1	Alkohol	48	48,86	23,28	72,14	1:0,902	H_2
2[1])	„	325	54,70	24,91	79,61	1:0,861	„
3	„	250	52,86	24,73	77,69	1:0,884	„

1) Abgebrannt!

Nr.	Lösungsmittel	Ausbeute mg	% Ni	% P	% Ni + P	Ni : P	Unter:
4	Pyridin	120	58,51	27,92	86,43	1 : 0,902	H_2
5[1])	„					1 : 0,904	„
6	„	420	66,30	26,95	93,25	1 : 0,768	CO_2
7	„	324	59,52	21,73	81,25	1 : 0,690	„

1) Feucht analysiert.

Tabelle IX a.

Nr.	Einwage g	$NiC_8H_{14}N_4O_4$ g	% Ni	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ g	% P
1	0,0479	0,1152	48,86	0,6801	23,28
2	0,3227	a) 0,1738	54,71	0,9825	24,96
		b) 0,1737	54,68	0,9785	24,86
3 a)	0,1006	0,1045	52,76	0,6059	24,69
b)	0,1008	0,1052	52,96	0,6087	24,76
4	0,1079	0,1243	58,51	0,7349	27,92
5	—	a) 0,2084	—	1,2405	—
	—	b) 0,2089	—	1,2299	—
6	0,4200	a) 0,1367	66,13	0,6908	26,97
		b) 0,1374	66,47	0,6897	26,93
7	0,3242	a) 0,1903	59,63	0,8588	21,72
	—	b) 0,1896	59,41	0,8592	21,73

Die Einwage wurde allgemein zu 100 ccm gelöst und davon dann für jede Bestimmung 20 ccm genommen. Doch wurden bei Nr. 3 und 4 je 40 ccm verwendet. Bei Nr. 1 wurde wegen der geringen Substanzmenge Nickel und Phosphor aus einer Lösung bestimmt.

b) Versuche in Benzollösung.

Bei diesen Versuchen wurde Nickeloleat als benzollösliches Nickelsalz verwendet. Die Darstellung erfolgte im Anschluß an die Angaben von L. Kahlenberg (Journ. of phys. chemistry 1902, VI, 1 ff.). 100 g Ölsäure wurden in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 60 ccm Natronlauge gegeben (100 ccm dieser Lauge enthielten 23,4 g NaOH). Zu der klaren Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von 50 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ tropfenweise zugesetzt. Das Nickeloleat fiel als grüne Seife aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol mehrfach verrieben und dekantiert. Dann wurde es auf dem Wasserbad und später im Trocken-

schrank 1 Stunde bei 110° getrocknet. Dabei schmilzt die Substanz und erstarrt beim Abkühlen zu einer tiefgrünen, durchscheinenden Masse.

Für den Versuch Nr. 8 wurden 6 g Nickeloleat in 100 ccm Benzol gelöst. Die klare Lösung wurde mit Natrium getrocknet und nach der Filtration in das Fällungsgefäß gegeben. Nach 2½ stündigem Einleiten von Phosphorwasserstoff zusammen mit Kohlendioxyd war die Lösung noch vollkommen unverändert. Sie schäumte stark. Erst nach Zugabe von 15 ccm Pyridin färbte sich die Lösung allmählich dunkel und es schied sich ein schwarzer Niederschlag aus. Es wurde in der früher beschriebenen Weise abfiltriert, mit Benzol und Petroläther gewaschen und getrocknet. Nach der Wägung wurde Luft in das Gefäß eingelassen; dabei geriet das Präparat ins Glühen. Die nachfolgende Herauslösung des oxydierten Präparates gelang nicht einmal mit heißer konzentrierter Salpetersäure ganz vollständig.

Bei einem zweiten Versuch mit Nickeloleat (Nr. 9) in Benzol wurde die Fällung mit Phosphorwasserstoff in einem Gefäß durchgeführt, in dem nachher der schwarze Niederschlag unmittelbar zentrifugiert werden konnte. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde mit Kohlendioxyd herausgedrückt und nachfolgend einmal mit Benzol und dreimal mit Petroläther zentrifugierend gewaschen. Der Petroläther wurde im Kohlensäurestrom weggedampft, wobei das Gefäß in Wasser auf 60° erwärmt wurde. Wegen eines analytischen Unfalls konnte hier nur die Verhältniszahl bestimmt werden, nicht die Prozente von Nickel und Phosphor.

Beim Auflösen der aus Ölsäure hergestellten Präparate zeigte sich, daß diese erhebliche Mengen Ölsäure enthielten. Diese Ölsäure ist sicher nicht chemisch gebunden, sondern nur adsorbiert. Die Präparate lösten sich sehr leicht in frisch verdünnter Salpetersäure.

Bei einem weiteren Versuch mit Nickeloleat in Benzol ließ sich der sehr feine braunschwarze Niederschlag nur sehr schwer durch Zentrifugieren von der Lösung trennen. Bei der Auf-

arbeitung des Präparates ergab sich, daß es mindestens 50% Ölsäure enthielt.

Bemerkenswert ist endlich, daß ein mit Cobaltoleat in Benzol durchgeführter Versuch trotz langen Einleitens von Phosphorwasserstoff auch nicht die Spur eines Niederschlages ergab. Auch nach Zugabe von Pyridin trat keine Fällung ein. Dagegen wurde die Lösung von Schwefelwasserstoff in wenigen Minuten quantitativ gefällt.

Wegen der starken Adsorption der Ölsäure wurden diese Versuche abgebrochen. Die Ergebnisse der beiden Versuche Nr. 8 und Nr. 9 bringt Tabelle X.

Tabelle X.

Nr.	Ausbeute mg	% Ni	% P	% Ni+P	Ni:P
8[1])	224	55,81	21,91	77,72	1:0,742
9	457	—	—	—	1:0,827

1) Unter CO_2 hergestellt, durch Luft oxydiert.

Tabelle Xa.

Nr.	Einwage g	$NiC_8H_{14}N_4O_4$ g	% Ni	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ g	% P
8	0,2240	a) 0,1230	55,78	0,5978	21,88
		b) 0,1231	55,83	0,5992	21,93
9	—	a) 0,0850	—	0,4601	—
		b) 0,0836	—	0,4573	—

c) Versuche in wäßriger, ammoniakalischer Lösung.

Versuch Nr. 10: 50 ccm kalt gesättigte Nickel-Acetatlösung wurden mit 60 ccm konz. Ammoniak versetzt. In diese Lösung wurde Phosphorwasserstoff eingeleitet. Die Versuchsapparatur entspricht völlig der auf Seite 38 beschriebenen. Es bildete sich sehr bald ein Niederschlag. Gleichzeitig wurde das Gefäß verspiegelt. Der Spiegel blätterte sehr leicht ab. Da der Versuch unter Kohlensäure durchgeführt wurde, mußte zunächst solange Kohlensäure eingeleitet werden, bis die ammoniakalische Lösung damit gesättigt war. Eine Fällung von Nickel trat dabei nicht auf. Der Niederschlag wurde mit Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther gewaschen und durch einstün-

diges Evakuieren getrocknet. Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt und zwar mit 40 ccm gesättigter Nickel-Acetat-Lösung und 60 ccm Ammoniak. Das Filtrat war nur noch blaßblau gefärbt (Nr. 11 und 12). Bei einem weiteren Versuch (Nr. 13) mit 60 ccm kalt gesättigter Nickel-Acetat-Lösung und 40 ccm Ammoniak wurde außerordentlich lange Phosphorwasserstoff eingeleitet. Die Fällung war quantitativ. Die Ergebnisse zeigt Tabelle XI.

Tabelle XI.

Nr.	g Ausbeute	% Ni	% P	% Ni + P	Ni : P
10	0,424	77,76	17,09	94,85	1 : 0,416
11	1,2	77,10	17,42	94,52	1 : 0,427
12	1,5	75,75	17,65	93,40	1 : 0,441
13	2	76,18	18,10	94,28	1 : 0,449

Tabelle XIa.

Nr.	Einwage g	$NiC_8H_{14}N_4O_4$ g	% Ni	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ g	% P
10	0,4240	0,3233	77,46	0,8840	17,09
		0,3258	78,05	0,8836	17,09
11	0,3068	0,2320	76,82	0,6532	17,45
		0,2337	77,38	0,6504	17,38
12	0,3023	0,2255	75,78	0,6486	17,59
		0,2253	75,71	0,6528	17,71
13	0,3025	0,2272	76,30	0,6661	18,05
		0,2285	76,06	0,6724	18,14

Wasserbestimmung:

11 Einwage: 0,8180 g; Gewichtsverlust: 0,0392 g;
4,79% H_2O; Gesamtprozente: 99,31.

Die Wasserbestimmung von Präparat 11 wurde in der Weise durchgeführt, daß die Substanz mit Kupferoxyd gemischt und im Rohr verbrannt wurde. Das Wasser wurde im Chlorcalciumrohr, wie bei der Elementaranalyse üblich, aufgefangen.

d) Übersicht über die Versuchsergebnisse mit Phosphorwasserstoff.

Bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalze entstehen in den verschiedensten Lösungsmitteln stets dunkelbraun bis schwarz gefärbte Niederschläge, die ohne Ausnahme

nicht magnetisch sind. Sie enthalten also offenbar kein metallisches Nickel. Die getrockneten Präparate ergeben aber in keinem Falle für die Summe Ni + P 100 Prozent. Der fehlende Rest dürfte in jedem Falle, sofern nicht infolge unzweckmäßiger Handhabung Oxydation eintritt, absorbiertes Lösungsmittel sein. Die Verbindungen sind trocken gegen Sauerstoff unempfindlich, sobald die zum Waschen verwendete, organische Flüssigkeit restlos entfernt ist. Ist dieses nicht der Fall, so brennt das Präparat beim Zusammentreffen mit Luft unter Aufglühen ab.

Daß der fehlende Rest tatsächlich aus dem Lösungsmittel stammt, konnte bei den Versuchen mit Nickeloleat direkt festgestellt werden. Die bei diesen Versuchen erzielten niederen Gesamtprozente Ni + P sind durch adsorbierte Ölsäure bedingt, die auch tatsächlich nach der Auflösung der Substanz in Säure als solche isoliert werden konnte (Ätherextraktion).

Weiterhin fällt auf daß die Prozente Ni + P bei den Versuchen in wäßriger Lösung am höchsten sind, entsprechend dem geringen Molekulargewicht des Wassers. Beweisend ist jedoch der Versuch an Präparat 11 bei dem Ni + P + H_2O = 99,3% gefunden wurden. Es ergibt sich also, daß die dargestellten Reaktionsprodukte, sofern im Verlauf der ganzen Darstellung für völligen Ausschluß der Luft gesorgt wird, frei von Sauerstoff sind und außer Nickel und Phosphor nur noch adsorbierten Alkohol, Pyridin, Ölsäure, Benzol oder Wasser enthalten.

Zu dem Vorgang der Fällung selbst sei bemerkt, daß Phosphorwasserstoff auch aus einer reinen Nickel-Acetat-Lösung Phosphid ausfällt, allerdings langsam. In ammoniakalischer Lösung erhält man die Fällung sehr viel schneller. In Wasser aufgeschlämmtes $Ni(OH)_2$ reagiert nicht. In den organischen Lösungsmitteln tritt die Fällung sehr oft erst mit starker Verzögerung ein. Qualitativ wurde festgestellt, daß man auch aus einer Lösung, die als Lösungsmittel 1 Volumen Pyridin und 1 Volumen Schwefelkohlenstoff enthält, mit Phosphorwasserstoff ebenfalls einen Niederschlag erhalten kann. Merkwürdig ist, daß auch Nickel-Dimethylglyoxim in Pyridin

einen braunen, feinen Niederschlag gibt, während in Wasser aufgeschlämmtes Nickel-Dimethylglyoxim gegen Schwefelwasserstoff fast beständig ist. Eigentümlich und vorläufig nicht zu erklären ist die Beobachtung, daß aus der Benzollösung erst nach Zusatz einer gewissen Menge Pyridin eine Fällung erhalten werden kann.

Betrachtet man das stöchiometrische Verhältnis Ni : P bei den verschiedenen Fällungen, so ergibt sich ein merkwürdiges und zunächst schwer zu deutendes Bild. Die Verhältniszahl für Phosphor ist bei Anwendung organischer Lösungsmittel sehr viel höher als wenn das Phosphid aus wäßriger Lösung gefällt wird. Völlig unerklärlich ist, daß bei Verwendung der organischen Lösungsmittel, d. i. Alkohol und Pyridin, bei Gegenwart von Wasserstoff mit einer geradezu auffallenden Konstanz das Verhältnis Ni : P = 1 : 0,90 gefunden wird [1]), daß aber, wenn statt Wasserstoff Kohlensäure verwendet wird, die Phosphorzahl absinkt auf durchschnittlich 0,76.

Bevor eine theoretische Erklärung hinsichtlich des Reaktionsmechanismus und der dadurch bedingten Zusammensetzung der Phosphide gegeben wird, erscheint es notwendig einige experimentelle Befunde vorher zu erwähnen. Das Präparat Nr. 2 mit der Zusammensetzung Ni : P = 1 : 0,86 war wie schon erwähnt beim Zusammentreffen mit Luft unter starker Erwärmung oxydiert worden. Ein Teil davon wurde bei 800° im Rohr mit Wasserstoff behandelt. Dabei entwich Phosphorwasserstoff in größeren Mengen während der ganzen Versuchsdauer. Beim Öffnen des erkalteten Rohres wurde ein Rauch beobachtet. Der Schiffchenrückstand, der nicht magnetisch und von silbergrauer Farbe war, wurde zur Analyse gebracht. Diese ergab 78,23% Ni, 20,93% P, Ni + P = 99,16%; Ni : P = 1 : 0,506. Der Rückstand entspricht also der definierten Verbindung Ni_2P.

Analyse:

Einwage: 0,0896 g; Auswagen: 0,1380 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$;
0,4574 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$.

1) Versuch Nr. 2 scheidet für die Betrachtung aus, da beim Abbrennen zweifellos Phosphorverlust eintrat.

Die aus wäßriger Lösung erhaltenen Phosphide zeigen ohne Ausnahme eine Zusammensetzung, die zwischen Ni_5P_2 und Ni_2P liegt. Sie enthalten außer Nickel und Phosphor nur noch adsorbiertes Wasser. Das nächstliegende wäre jedoch auf Grund ihrer Entstehung anzunehmen, daß hier Gemische zwischen Ni_3P_2 und Nickel vorliegen. In dem Falle war zu erwarten, daß der Phosphor bei der Zersetzung mit Salzsäure quantitativ oder nahezu quantitativ als Phosphorwasserstoff entweicht. Die Zersetzungsversuche wurden um eine sekundäre Oxydation durch Wasser auszuschließen mit alkoholischer Salzsäure durchgeführt. Die erste Versuchsreihe ergab folgendes:

Ausgangsmaterial (Nr. 13): 76,18% Ni; 18,10% P; Ni + P = 84,28%; Ni : P = 1 : 0,449.

1. Auskochung: 2 g wurden 2 Stunden mit alkolischer Salzsäure gekocht, Rückstand 1,5 g. Diese 1,5 g wurden erneut mit alkoholischer Salzsäure 5 Stunden gekocht, Rückstand 1,1 g. Analyse des Rückstands (13 a): 73,05% Ni; 19,65% P; Ni + P = 92,70%; Ni : P = 1 : 0,508.

2. Auskochung: 0,8 g der durch Auskochen gewonnenen und analysierten Substanz wurden wiederum 5 ½ Stunden am Rückflußkühler mit alkoholischer Salzsäure gekocht. Die Analyse des Rückstands (13 b), der 0,4 g wog, ergab: 71,70% Ni; 19,33% P; Ni + P = 91,03%; Ni : P = 1 : 0,510.

Analysen:

Nr.	Einwage g	$NiC_8H_{14}N_4O_4$ g	% Ni	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ g	% P
13 a	0,3049	0,2200	73,30	0,7306	19,64
		0,2185	72,80	0,7305	19,65
13 b	0,3710	0,2614	71,58	0,8738	19,31
		0,2623	71,82	0,8751	19,34

Das alkoholische Filtrat der ersten Auskochung wurde zur Trockne eingedampft. Ein Teil davon mit Salpetersäure gekocht, ergab mit Ammonmolybdat eine starke Fällung von Phosphorsäure. Eine weitere Probe des in Wasser gelösten, eingedampften Rückstandes gab mit Sublimatlösung eine starke Fällung von HgCl. Die wäßrige Auflösung des Eindampfrückstandes wurde genau neutralisiert und lieferte mit Barium-

chloridlösung einen weißen Niederschlag. Das Filtrat davon gab mit Sublimat keine Reaktion mehr. Damit ist erwiesen, daß beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure der Phosphor als phosphorige Säure in Lösung geht.

Entsprechende Auskochversuche wurden mit einem zweiten aus ammoniakalischer Nickelsalzlösung hergestellten Präparat durchgeführt. Sie ergaben:

Tabelle XII.

Auskochg.	Präp. g	Rückstd. g	Zeit h	% Ni	% P	% Ni + P	Ni : P
1	2	1,4	5	74,58	19,12	93,70	1 : 0,485
2	1	0,6	7	74,29	19,59	93,88	1 : 0,499
3	0,3	0,134	19	72,54	19,65	92,19	1 : 0,512

Tabelle XII a.

Nr.	Einwage g	$NiC_8H_{14}N_4O_4$ g	% Ni	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ g	% P
1	0,3307	0,2419	74,31	0,7749	19,21
		0,2437	74,86	0,7669	19,02
2	0,3018	0,2214	74,52	0,7302	19,84
		0,2200	74,05	0,7114	19,33
3	0,1335	0,1910	72,76	0,6420	19,72
		0,1903	72,40	0,6375	19,57

Ein dritter Versuch galt der Feststellung, inwieweit bei der Einwirkung der Salzsäure überhaupt Phosphorwasserstoff entweicht. Etwa 1 g eines aus wäßriger ammoniakalischer Lösung frisch dargestellten Phosphids wurden in geschlossener Apparatur unter strömender Kohlensäure mit Salzsäure gekocht. Die abziehenden Gase (CO_2, H_2, PH_3 (?)) wurden durch drei Péligot-Röhren, die mit kalt gesättigter Sublimatlösung beschickt waren, geleitet. Anfänglich wurde 10%ige Salzsäure verwendet. Dabei entwickelte sich nur Wasserstoff und die vorgelegte Sublimatlösung blieb klar. Da der Lösungsvorgang nur sehr langsam weiterging, wurde noch konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dabei trübte sich das erste Péligot-Rohr erheblich. Nachdem das Phosphid nahezu vollständig gelöst war, wurde die getrübte Sublimatlösung des ersten Péligot-Rohres mit Brom und Salpetersäure oxydiert, zur Trockne eingedampft, mit Salz-

säure aufgenommen und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff quantitativ entfernt. Das Filtrat wurde erneut eingedampft, mit wenig verdünnter Salpetersäure aufgenommen und zur Bestimmung des Phosphors mit Ammonmolybdat gefällt. Der dabei auftretende schwache Molybdatniederschlag war so gering, daß seine quantitative Bestimmung aussichtslos erschien.

Bei einem weiteren Versuch wurden 0,9 g eines neu hergestellten Nickelphosphides mit Salzsäure zersetzt. Dabei mußte bis zur völligen Lösung mehrfach konzentrierte Salzsäure zugegeben werden. Im ersten Péligot-Rohr entstand wiederum eine Trübung von HgCl. Zur quantitativen Bestimmung des HgCl wurde dieses in n/20 Jodlösung gelöst und der Jodüberschuß mit n/20 Thiosulfat zurückgemessen. Verbraucht wurden 9,88 n/20 Jodlösung. Legt man der Berechnung zugrunde, daß Phosphorwasserstoff mit Sublimat nach der Gleichung:

$$6\,HgCl_2 + PH_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 6\,HgCl + HCl$$

reagiert, so heißt das, daß auf 1 Phosphorwasserstoff 6 HgCl auftreten oder daß bei der nachherigen Titration mit n/20 Lösung das Äquivalent $PH_3/120$ ist. Die Rechnung ist nicht ganz genau, da neben HgCl noch Quecksilberphosphid entstehen kann, allerdings bei Anwendung konzentrierter Sublimatlösung nur wenig. Auf der anderen Seite reduziert bekanntlich phosphorige Säure das Sublimat zu HgCl, wobei sie selbst in Phosphorsäure übergeht. Die Titration ist somit nicht sehr genau. Für die vorliegende Entscheidung aber hinreichend. Man findet nämlich, daß nur 2,6 mg Phosphor als Phosphorwasserstoff entwichen sind, während in der angewandten Menge des Phosphides etwa 150—160 mg Phosphor vorhanden waren. Das nicht analysierte Präparat muß nach seiner Darstellung (vgl. Nr. 10—13, Seite 43) rund 17,3% Phosphor enthalten. Demnach sind also noch nicht 1½% des vorhandenen Phosphors als Phosphorwasserstoff entwichen. Übereinstimmend damit gab die saure Lösung des voltständig gelösten Präparates eine außerordentlich starke Reaktion auf phosphorige Säure.

Für die Fällung von Nickelphosphid aus wäßriger Lösung ergibt sich mit Sicherheit folgendes: Die schwarzen Niederschläge sind ein Gemenge verschiedener Phosphide. Da die Verhältniszahl zwischen 0,4 und 0,5 liegt, dürfte Ni_2P neben Ni_5P_2 vorliegen. Die Phosphide sind in Salzsäure löslich. Dabei entsteht sehr viel Wasserstoff, sehr viel phosphorige Säure und in ganz geringer Menge (1—2% des vorhandenen Phosphors) Phosphorwasserstoff. Sie reagieren also mit Salzsäure ganz ebenso, wie die aus Nickelsalzen mit Hypophosphit dargestellten Phosphide. Die stufenweise Auskochung mit alkoholischer Salzsäure führt zu dem definierten Phosphid Ni_2P in völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von R. Schold er und H. Heckel, die zeigen konnten, daß aus Ni_5P_2 mit Salzsäure Ni_2P entsteht. Von grundsätzlicher Bedeutung ist, daß diese Phosphide, obwohl sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphorwasserstoff dargestellt sind, ihrer Formel nach keine einfachen Derivate von Phosphorwasserstoff sind und daß sie, selbst, wenn sie sofort feucht weiterverarbeitet werden, nur ganz minimale Mengen von Phosphorwasserstoff liefern.

Für den Reaktionsmechanismus zwischen Phosphorwasserstoff und Nickelsalzen kommt als erste und nächstliegende Gleichung in Frage:

$$\text{(I)}\quad 3\,NiO + 2\,PH_3 = Ni_3P_2 + 3\,H_2O.$$

Dieses normale Phosphid hätte also die Zusammensetzung $NiP_{0,66}$. Eine weitere Reaktionsgleichung, die ebenfalls in Analogie mit der Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Salzen edler Metalle, z. B. Kupfer, ohne weiteres denkbar wäre, ist:

$$\text{(II)}\quad 3\,NiO + PH_3 = 3\,Ni + H_3PO_3.$$

Aus den Angaben der Literatur geht hervor, daß Phosphorwasserstoff mit Kupfer- und Quecksilbersalzen in dieser Weise unter bestimmten Bedingungen reagieren kann, vor allem bei Überschuß des Metallsalzes. Daneben können auch die entsprechenden Phosphide entstehen.

Auf Grund der Gleichung I und II könnte also ein Präparat $NiP_{0,42-0,45}$, wie sie aus ammoniakalischer Lösung erhalten wurden, tatsächlich ausfallen als wechselnde Gemenge von Ni_3P_2 mit Nickel. Gegen diese Annahme spricht zunächst, daß

die erhaltenen Fällungen $NiP_{0,42}$ nicht magnetisch sind. Die Annahme eines solchen Gemenges kann vor allem in keiner Weise erklären, daß bei der Säurezersetzung aus dem Phosphor fast nur phosphorige Säure entsteht und kein Phosphorwasserstoff und daß aus dem Gemenge die Verbindung Ni_2P isoliert werden kann. Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann man auf Grund einer völlig anderen Theorie der Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Nickelsalzen gelangen, die solange noch als gewagt erscheinen mag, als sie nicht durch weitere experimentelle Befunde gestützt ist.

Nach dieser Theorie reagiert Phosphorwasserstoff mit Nickelsalzen nach folgenden Gleichungen:

(II) $3\,NiO + PH_3 = 3\,Ni + H_3PO_3$.

(III) $3\,NiO + 2\,PH_3 = 3\,Ni + 2\,P + 3\,H_2O$.

(IV) $x\,Ni + y\,P = Ni_x\,P_y$.

Die Gleichungen besagen, daß Phosphorwasserstoff Nickelsalze primär zu elementarem Nickel reduziert. Dabei tritt als Oxydationsprodukt von Phosphorwasserstoff sowohl Phosphor als phosphorige Säure auf. Der entstehende elementare Phosphor reagiert nun mit dem elementaren Nickel sofort weiter zu einer intermetallischen Nickelphosphorverbindung, z. B. Ni_2P oder Ni_5P_2. Mit dem Begriffe der intermetallischen Verbindung ist gegeben, daß das stöchiometrische Verhältnis der Komponenten unabhängig ist von der normalen Valenzzahl der reagierenden Elemente. Bei einer intermetallischen Nickel-Phosphor-Verbindung kann man geradezu erwarten, daß der Phosphor bei der Auflösung in Säure metallisch reagiert, d. h. Phosphortrichlorid und Wasserstoff gibt, wobei Phosphortrichlorid mit Wasser sekundär phosphorige Säure und Salzsäure liefert. Darnach könnte man nach den beiden folgenden Gleichungen die Entstehung von Ni_5P_2 bzw. Ni_2P formulieren:

(V) $15\,NiO + 8\,PH_3 = 3\,Ni_5P_2 + 2\,H_3PO_3 + 9\,H_2O$

(VI) $12\,NiO + 7\,PH_3 = 6\,Ni_2P + H_3PO_3 + 9\,H_2O$.

In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß die Reaktion zwischen Phosphorwasserstoff und Nickelsalzen immer erst eintritt, wenn einige Zeit Phosphorwasserstoff durch die Reaktionslösung durchgeleitet ist. Eine Fällungsreaktion im

Sinne von Gleichung I, die zu einem in Wasser völlig unlöslichen Produkt führt, tritt aber normalerweise sofort ein. Man braucht nur an die momentane Fällung von Schwermetallen durch Schwefelwasserstoff zu denken. Dagegen ist ein Oxydations-Reduktionsvorgang sehr häufig an gewisse Konzentrationen des einen Teilhabers gebunden. In unserem Fall würde das besagen: Der verzögerte Eintritt der Reaktion PH_3—NiO ist dadurch bedingt, daß erst eine gewisse Konzentration an Phosphorwasserstoff erreicht sein muß, bevor die Reaktion eintritt.

Bei den bisherigen Überlegungen wurde die bemerkenswerte Tatsache außer Acht gelassen, daß bei der Reaktion von Phosphorwasserstoff mit Nickelsalzen in Alkohol, Pyridin oder Benzol für den Phosphor des Reaktionsproduktes stets Verhältniszahlen gefunden wurden, die größer als 0,66 waren. Nach Gleichung I und ebenso nach Gleichung III ist aber die Phosphorverhältniszahl eine Grenzzahl nach oben. Wird sie überschritten, so muß offensichtlich noch ein neuer Reaktionsvorgang Platz greifen. Die bisher durchgeführten Versuche reichen nicht aus, um hier etwas Sicheres aussagen zu können. Am wahrscheinlichsten erscheint die Annahme, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen Phosphorwasserstoff spontan zerfällt nach der Gleichung:

$$\text{(VII)}\quad 2\,PH_3 = 2\,P + 3\,H_2.$$

Der entstehende Phosphor reagiert auch hier mit elementarem Nickel bzw. einer niederen Nickel-Phosphorverbindung weiter. Denn er kann durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, aus dem Reaktionsprodukt nicht entfernt werden. Fällungen von der Zusammensetzung $NiP_{0,90}$ dürften daher ein Gemenge sein von NiP mit Nickel-Phosphorverbindungen, deren Phosphorverhältsniszahl kleiner als 1 ist. Für das chemische Verhalten dieser hochphosphorhaltigen Produkte ist das Ergebnis des auf Seite 45 beschriebenen Versuchs interessant. Diese Verbindungen geben offenbar beim Behandeln mit Wasserstoff bei sehr hohen Temperaturen Phosphor als Phosphorwasserstoff und auch wohl elementaren Phosphor ab. (Den bei dem Versuch beobachteten,

weißen Rauch möchte ich als Verbrennungsprodukt fein verteilten Phosphors bei Luftzutritt deuten.) Als Rückstand bleibt auch hier die immer wieder auftretende phosphorärmere intermetallische Verbindung Ni_2P.

Bei den Versuchen mit Phosphorwasserstoff wurde eine sehr eigentümliche Beobachtung gemacht, die in keinem näheren Zusammenhang mit dem untersuchten Problem steht und daher nicht näher verfolgt wurde. Der Phosphorwasserstoff wurde anfänglich mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Dabei färbte sich dieses gelb bis orange. Trug man dieses gelbe körnige Pulver in Wasser ein, so roch die Lösung sehr stark nach Phosphorwasserstoff. Wurde die Masse direkt in ammoniakalische Silbernitratlösung eingetragen, so trat Lösung ein unter gleichzeitiger Reduktion des Silbersalzes zu Silber. Ebenso wurde auch Sublimatlösung reduziert. Die Menge des Reduktionsprodukts schließt aus, daß es sich nur um eine Reaktion von anhaftendem Phosphorwasserstoff handelte. Vielmehr hat der Phosphorwasserstoff offenbar mit dem Phosphorpentoxyd reagiert, vielleicht unter Bildung von Phosphoniumphosphat. Eine Aufklärung dieser Erscheinung kann erst von einer eingehenden Untersuchung des Vorgangs erwartet werden.

Anhang.

Reaktion von Cobalt und Nickelsalzen mit Natriumhyposulfit.

Bei der Einwirkung von Hypophosphit auf Nickel- und Cobaltsalze entstehen, wie aus den Untersuchungen, von H. Hekkel und aus der vorliegenden Arbeit hervorgeht, Gemenge von Metall und Metallphosphid. Es lag nahe vergleichsweise die Reaktion von Nickel- und Cobaltsalzen mit Hyposulfit zu untersuchen.

Über die Einwirkung von Hyposulfit auf Metallsalze hat O. Brunck zwei sehr umfassende Arbeiten veröffentlich (Lieb. Ann. 327, 1903, 240; 336, 1904, 281). Darnach tritt je nach der Stellung des Metalls in der Spannungsreihe entweder Reduktion zu Metall oder Sulfidbildung ein; bei Metallen wie z. B. Aluminium fällt das Hydroxyd aus, bei anderen unedlen Metallen tritt überhaupt keine Reaktion ein.

Nickelsalze geben in neutraler Lösung Sulfide, teils als metallisch glänzende Spiegel, teils als schwarzen Niederschlag. Die Reaktion kann für Nickel quantitativ gestaltet werden. Ganz entprechend ist die Einwirkung des Hyposulfits auf Cobaltsalze. Dagegen geht aus der Brunk'schen Arbeit nicht hervor, ob die entstehenden Sulfide normal zusammengesetzt sind.

Vorversuche ergaben in Übereinstimmung mit Brunck, daß die Reaktion in ammoniakalischer Lösung sehr rasch und quantitativ verläuft. Die Reaktion geht auch in alkalischer Lösung unter Verwendung des Alkali-Nickeltartrat-Komplexes, dagegen nicht aus alkalischer Cyanidlösung.

1. Versuch: 100 ccm stark alkalischen Nickeltartratlösung wurden mit 150 ccm einer gesättigten Hyposulfitlösung versetzt und erwärmt. Der schwarze Niederschlag wurde mit Wasser,

Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Äther gewaschen (Ausbeute etwa 2 g). Es wurde gefunden 50,03% Ni; 24,70% S; 74,73% Ni + S; Ni : S = 1 : 0,903.

Analysenzahlen:

1. Einwage: 0,4068 g wurden zu 100 ccm gelöst, davon je 40 ccm verwendet.
   0,0810 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$; 49,78% Ni.
   0,0818 g „ 50,27% Ni.
2. Einwage: 0,1506 g wurden mit Soda-Salpeter geschmolzen.
   0,2714 g $BaSO_4$; 24,75% S.
3. Einwage: 0,1516 g wurden mit Soda-Salpeter geschmolzen.
   0,2720 g $BaSO_4$; 24,65% S.

2. Versuch: 20 g Nickelacetat in 100 ccm Wasser gelöst, wurden mit 20 ccm conc. Ammoniak und 40 g Hyposulfit in 135 g Wasser versetzt. Während des Erwärmens schied sich ein Spiegel und ein Niederschlag ab. Mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde der Niederschlag mit 60 ccm Schwefelkohlenstoff über Nacht stehen gelassen. Dann wurde vom Schwefelkohlenstoff abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden gefunden 57,71% Ni; 24,75% S; 82,46% Ni + S; Ni : S = 1 : 0,785.

Analysenzahlen:

1. Einwage: 0,4005 g; 0,0924 g $NiC_8H_{14}N_4O_4$; 57,68% Ni.
   0,0925 g „ 57,74% Ni.
2. Einwage: 0,1514 g; 0,2729 g $BaSO_4$; 24,76% S.
3. Einwage: 0,1506 g; 0,2712 g $BaSO_4$; 24,73% S.

5 g dieses Präparates wurden mit 100 ccm Salzsäure 1 : 1 etwa 50 Minuten gekocht. Der Rückstand betrug, nachdem er ganz ebenso filtriert, gewaschen und getrocknet war, 0,415 g. Es sei noch besonders darauf verwiesen, daß der Niederschlag wieder 3 Stunden unter Schwefelkohlenstoff stehen blieb. Für den Rückstand wurde gefunden: 57,32% Ni; 37,91% S; 95,23% Ni + S; Ni : S = 1 : 1,210.

Analysenzahlen:

Einwage: 0,4154 g wurden mit Brom und Alkali oxydiert, zur Trockne eingedampft, mit Säure aufgenommen und auf 100 ccm aufgefüllt, davon je 20 ccm verwendet.

g $NiC_8H_{14}N_4O_4$	% Ni	g $BaSO_4$	% S
0,2351	57,46	0,2300	38,02
0,2338	57.17	0,2287	37,80

3. Versuch: 20 g Nickelacetat in 100 ccm Wasser und 60 ccm conc. Ammoniak und 60 g Hyposulfit in 200 ccm Wasser wurden unter Erwärmen zur Reaktion gebracht. Der anfänglich braune Niederschlag wurde später schwarz. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther blieb der Niederschlag in 100 ccm Schwefelkohlenstoff über Nacht stehen. Nach der Filtration wurde erneut mit Alkohol und Äther gewaschen und im evakuierten Exsikkator getrocknet. Als der Exsikkator nach dem Einströmen der Luft geöffnet wurde, wurde ein Nase und Augen reizender, unangenehmer Geruch festgestellt. Gleichzeitig traten Glimmstellen im Präparat auf, die nach dem erneuten Evakuieren sofort verschwanden. Der Exsikkator beschlug sich dabei innen mit Wasser und wurde heiß.

5 g des Präparates wurden in einem Rundkolben mit auf- und absteigenden Kühler mit 100 ccm Salzsäure 1:1 5/4 Stunden zum Sieden erhitzt. Eine erste Vorlage der geschlossenen Apparatur war leer, befand sich aber in einer Kältemischung. Die zweite Vorlage enthielt 60 ccm gesättigte, alkoholische Strychninlösung, die nach Angaben der Literatur als Reagens auf Wasserstoff-Persulfid geeignet ist. Die Vermutung, daß unter Salzsäureeinwirkung Wasserstoff-Persulfid entsteht, war durch den beim ersten Versuch beobachteten, unangenehmen, knoblauchartigen Geruch gegeben. Beim Kochen schied sich in den Kugelkühlern ein gelbliches Öl ab, das sich rasch trübte und zersetzte. Die Strychninlösung färbte sich gelb und schied orangefarbige Kristallnädelchen ab. Ein entsprechender Versuch mit Schwefelwasserstoff und Strychninlösung ergab nur sehr geringe Mengen einer ähnlichen Ausscheidung Der Rückstand wog 0,36 g. Wegen eines analytischen Unfalls kann nur die Verhältniszahl Ni : S angegeben werden: Ni : S = 1 : 2,354.

Analysenzahlen: Je 20 ccm gaben:

g $NiC_8H_{14}N_4O_4$	g Ni	g $BaSO_4$	g S
0,1453	0,0295	0,2773	0,0381
0,1459	0,0296	0,2767	0,0380

Weitere Versuche wurden nicht durchgeführt, da aus den oben angeführten schon einwandfrei hervorgeht, daß bei der Einwirkung von Hyposulfit auf Nickelsalze anomale Sulfide entstehen. Die Auskochung (Versuch 3) scheint dafür zu sprechen, daß bei der Zersetzung mit Salzsäure Wasserstoff-Persulfid entsteht. Immerhin erscheint dieses Resultat auf Grund des einen Versuches noch keineswegs sichergestellt und wird daher hier mit allem Vorbehalt nur erwähnt. Die weitere Verfolgung der ganzen Reaktion liegt ja außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Im Gang der vorliegenden Untersuchung wurden drei völlig verschiedene Methoden zur Darstellung von Nickel- bezw. Cobaltverbindungen des Phosphors zur Anwendung gebracht. Von diesen Methoden ist die erste, Einwirkung von Hypophosphit auf Cobaltsalze, bisher noch nicht näher untersucht worden, während nach den beiden andern Methoden schon von älteren Forschern Phosphide dargestellt wurden, nämlich auf thermischem Wege durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Metalle und weiter durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Metallsalzlösungen. Es wurde festgestellt, inwieweit es gelingt zu definierten Verbindungen zu gelangen und wie deren stöchiometrische Zusammensetzung ist. Für die grundsätzliche Frage, ob diese Phosphide in einem Falle Derivate des Phosphorwasserstoffs, im andern Fall intermetallische Verbindungen sind, war es notwendig, ihr chemisches Verhalten näher kennen zu lernen. Entsprechend dem Gang der Untersuchung lassen sich auch die Ergebnisse in drei Teile gliedern. Für das Ziel der Untersuchung ist es ziemlich gleichgültig, ob jeweils mit Nickel- oder mit Cobalt-Verbindungen gearbeitet wurde.

I. Reaktion von Cobaltsalzen mit Hypophosphit.

Im Anschluß an die Untersuchungen von R. Scholder und H. Heckel (1. c.) über die Reaktion von Nickelsalzen mit Hypophosphit wurde die entsprechende Untersuchung mit Cobaltsalzen durchgeführt. Es ergab sich, daß die Reaktion mit Cobaltsalz nur in alkalischer Lösung eine für die weitere Bearbeitung ausreichende Menge an Reaktionsprodukt lieferte. Durch zahlreiche Versuche wurden die günstigsten Versuchsbedingungen festgestellt.

Das Reaktionsprodukt stellt ein Gemisch von Phosphiden und elementarem Cobalt dar. Es enthält wesentlich weniger Phosphor als das Nickelreaktionsprodukt. Um Präparate zu erhalten, bei denen die Summe der Prozente Co + P möglichst nahe an 100 liegt, ist es notwendig bei der Filtration und Trocknung den Luftsauerstoff auszuschließen, da sich sämtliche Präparate, die übrigens alle magnetisch sind, dem Luftsauerstoff gegenüber mehr oder minder pyrophor verhalten. Man kommt so zu 98%igen Produkten mit dem Verhältnis Co : P = 1 : 0,10 — 0,13.

Die Versuche, durch partielle Säureeinwirkung zu definierten Phosphiden zu gelangen, ergaben, daß eine solche Trennung beim Cobalt-Phosphidgemisch sehr viel schwieriger ist als beim Nickel:

Verdünnte, wäßrige Salzsäure:

Bei der Einwirkung von wäßriger Salzsäure steigt die Phosphorverhältniszahl sehr stark an und zwar im allgemeinen umso mehr, je weiter die Auflösung fortschreitet. Ein definiertes Phosphid erhält man jedoch nicht. Störend ist, daß gleichzeitig die Gesamtprozente Co + P sehr stark absinken. Es tritt nicht nur Auflösung sondern gleichzeitig Oxydation ein. Die höchste, gefundene Verhältniszahl für Phosphor beträgt auf einen Teil Cobalt 0,78 Teile Phosphor.

Alkoholische Salzsäure:

Die Auskochung mit alkoholischer Salzsäure macht es wahrscheinlich, daß ein definiertes Phosphid CoP auf diese Weise erhalten werden kann, allerdings auch nie rein. Die Prozente Co + P sind wieder so niedrig, daß man auf eine sehr starke Oxydation während der Auskochung schließen muß.

Wäßrige Essigsäure:

Das Ergebnis der Einwirkung ist ganz entsprechend: Ansteigen der Phosphorverhältniszahl, starkes Absinken der Gesamtprozente Co + P. Wahrscheinlich existiert ein Phosphid Co_3P.

Alkoholische Essigsäure.

Die Versuche lassen auf die Existenz von Co_4P bzw. Co_5P schließen.

Abschließend ergibt sich, daß bei jeder Säureeinwirkung Anreicherung eines phosphorreicheren Phosphides beobachtet wird. Es gelingt jedoch nicht zu einem wirklich einheitlichen Produkt zu gelangen.

II. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf elementares Nickel.

Da über diese Reaktion schon eingehende Untersuchungen vorliegen, wurden nur wenige Versuche angestellt. Das bei 850° dargestellte Nickelphosphid entspricht der Formel Ni_2P. Ein weiteres, bei derselben Temperatur dargestelltes Phosphid zeigt das Verhältnis Ni : P = 1 : 0,427, liegt also zwischen 0,4 und 0,5. Man kann daraus schließen, daß ein zweites Phosphid, Ni_5P_2, bei Versuchsbedingungen sich bildet, die sehr nahe bei den Bedingungen von Ni_2P liegen. Bemerkenswert ist, daß bei niederen Temperaturen die Reaktion offenbar wesentlich anders verläuft, da hierbei fast kein Nickelchlorid entsteht. Wesentlich ist, daß die erhaltenen Präparate in verdünnter Salzsäure, wenn auch sehr langsam, löslich sind und zwar unter Bildung von phosphoriger Säure. Der Auflösungsvorgang entspricht offenbar vollständig der Auflösung der mit Hypophosphit dargestellten Phosphide, bei denen auch nur höchstens Spuren von Phosphorwasserstoff auftreten.

III. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalze.

In alkoholischer und Pyridin-Lösung:

Man erhält kein definiertes Phosphid, sondern ein sehr phosphorreiches Gemisch. Aus den Analysen kann man schließen, daß in diesem Gemisch ein definiertes Phosphid NiP enthalten ist (gefunden Ni : P = 1 : 0,85—0,90).

In Benzollösung:

Man findet ein Phosphidgemisch mit dem Verhältnis Ni : P = 1 : 0,74—0,83.

In wäßriger, ammoniakalischer Lösung:

Es fällt wieder ein Phosphidgemisch aus. Die Präparate enthalten rund 94% Ni + P, der Rest ist in der Hauptsache

Wasser und wenig Sauerstoff. Die Verhältniszahl für Phosphor liegt zwischen 0,42 und 0,45.

Ein Präparat aus alkoholischer Lösung (Ni : P = 1 : 0,86) lieferte bei 800° mit Wasserstoff behandelt ein 99,2%iges Phosphid Ni_2P.

Wesentlich ist, daß beim Auskochen der aus wäßriger Lösung erhaltenen Phosphide mit alkoholischer Salzsäure als Rückstand ebenfalls Ni_2P erhalten wird. Bei der Lösung in Salzsäure geht fast aller Phosphor als phosphorige Säure unter Wasserstoffentwicklung in Lösung. Nur etwa 1,5% des vorhandenen Phosphors entweichen als Phosphorwasserstoff.

Zusammenfassend ergibt sich, daß nach den drei oben angeführten Darstellungsmethoden der Phosphide stets, soweit überhaupt definierte Phosphide und nicht Gemenge erhalten werden, immer wieder Phosphide derselben Zusammensetzung entstehen. So erhält man Ni_2P thermisch aus Nickel und Phosphortrichlorid, ferner durch Einwirkung von Salzsäure auf das Hypophosphitreaktionsprodukt als definierten Rückstand, nach derselben Methode aber auch aus dem mit Phosphorwasserstoff dargestellten Phosphidgemisch.

Sämtliche Phosphide sind in Salzsäure löslich; es bestehen nur graduelle Unterschiede derart, daß das thermisch dargestellte Ni_2P sehr langsam löslich ist. Wesentlich ist endlich, daß der Reaktionsmechanismus der Auflösung in Säure bei allen Phosphiden der verschiedenen Darstellungen gleich ist. Es entsteht Nickelchlorid, phosphorige Säure und Wasserstoff.

Entscheidend ist, daß auch aus dem mit Phosphorwasserstoff dargestellten Phosphid bei Säureeinwirkung nur geringe Mengen von Phosphorwasserstoff entstehen. Man erhält also offenbar bei jeder Darstellungsmethode keine „Phosphide" als Derivate des Phosphorwasserstoffs, sondern intermetallische Nickel-Phosphor-Verbindungen. Daraus ergibt sich, daß der Reaktionsmechanismus der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Nickelsalze wesentlich anders sein muß, als bisher angenommen wurde. Es muß dabei als weiter reagierende Zwischenform elementarer Phosphor entstehen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen unter der Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. R. Scholder ausgeführt. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle herzlichst dafür danken, daß er mir stets mit Rat und Tat in wohlwollendster Weise zur Seite gestanden ist.

Lebenslauf.

Ich, Hans-Leo Haken, bin am 7. März 1905 in Erlangen geboren. Meine Eltern sind Oberingenieur und Prokurist Wilhelm Haken und Frau Minnie, geb. Graßmüller. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule zu Erlangen, trat ich im September 1914 in das dortige Gymnasium über, das ich März 1923 absolvierte. Anschließend studierte ich in Erlangen und Berlin Chemie. Das erste chemische Verbandsexamen bestand ich am 23. Juni 1927 in Erlangen, das zweite ebenda am 10. Januar 1929. Seitdem arbeitete ich an meiner Doktorarbeit.

Ich bin bayerischer Staatsangehöriger.